UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES
Spécialité : PHYSIQUE DES SOLIDES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VII

par

Michel VOOS

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : Condensation d'excitons libres en gouttes de paires électron-trou dans le Germanium.

Soutenue le : Mai 1972 devant la Commission d'Examen :

M.P. AIGRAIN — Président

MM. J. FRIEDEL, E. DANIEL, C. BENOIT A LA GUILLAUME — Examinateurs

UNIVERSITE DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ECOLE NORMALE
SUPERIEURE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES
Spécialité : PHYSIQUE DES SOLIDES
présentée
A L'UNIVERSITE PARIS VII
par

Michel VOOS

pour obtenir
le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : Condensation d'excitons libres en gouttes de paires électron-trou dans le Germanium.

Soutenue le : Mai 1972 devant la Commission d'Examen :

M. P. AIGRAIN — Président

MM. J. FRIEDEL
E. DANIEL — Examinateurs
C. BENOIT A LA GUILLAUME

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur le Professeur NOZIERES qui m'a permis d'effectuer ce travail dans le Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure. Il a montré pour cette étude un très vif intérêt, et les calculs qu'il a effectués avec Madame M. COMBESCOT m'ont été très profitables. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je remercie aussi Monsieur le Professeur P. AIGRAIN qui, malgré ses nombreuses occupations, a témoigné d'une attention constante pour ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à M. BENOIT A LA GUILLAUME qui m'a proposé le sujet de cette thèse et dont les conseils et l'aide m'ont constamment guidé au cours de cette étude.

Une partie de ce travail a été réalisée en étroite collaboration avec F. SALVAN : je le prie de trouver ici mes remerciements amicaux.

Je tiens aussi à remercier A. BONNOT dont l'aide efficace et les conseils m'ont été fort utiles tout au long de cette étude.

Je remercie également J.M. LAURANT pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble. Je remercie aussi tous mes camarades du Groupe de Physique des Solides et du Laboratoire de l'Ecole Polytechnique, ainsi que tous les techniciens du groupe et M. G. CORBEL.

Enfin, je tiens à remercier Madame GIRARD d'avoir bien voulu assurer la préparation de ce texte.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - STRUCTURE DE BANDE DU GERMANIUM 3

CHAPITRE II - ETUDE THEORIQUE 7

1. Stabilité des gouttes de paires électron-trou 7

2. Recombinaison radiative des gouttes 13

CHAPITRE III - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 19

CHAPITRE IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX : Ge PUR 21

1. Existence des gouttes de paires électron-trou 21

1a. Détection photovoltaïque 21

1b. Diffusion de la lumière 24

2. Temps de formation des gouttes 25

3. Recombinaison radiative 26

4. Durées de vie des gouttes 28

4a. Détermination des durées de vie radiative et non-radiative 28

4b. Influence de la température sur la durée de vie totale des gouttes 29

5. Détermination de la densité critique dans les gouttes 29

5a. Intensité de la raie avec phonon TA 32
5b. Forme de la raie avec phonon TA 32
5c. Forme de la raie avec phonon LA 33
5d. Fréquence plasma dans les gouttes 37
5e. Conductivité électrique 37

6. Variation de n_c avec une pression uniaxiale 39

7. Diffusion des gouttes 45

8. Détermination de l'énergie de corrélation 48

9. Diagramme de changement de phase 49

CHAPITRE V - RESULTATS EXPERIMENTAUX : Ge DOPE 52

1. Ge dopé à l'arsenic 52

2. Ge dopé à l'antimoine 58

CHAPITRE VI - LE MODELE DES GOUTTES DANS LE CAS DU Si 60

1. Résultats expérimentaux 60

2. Détermination de l'énergie de corrélation 62

CONCLUSION 64

INTRODUCTION

Dans les semiconducteurs intrinsèques usuels, l'état d'excitation électronique le plus bas est l'exciton libre (1) décrit dans l'approximation de Wannier. Si plusieurs excitons sont présents dans un tel semiconducteur, leur interaction mutuelle semble être attractive, et cela peut conduire à la formation d'états liés.

Le premier qui ait été envisagé est la molécule excitonique proposée par Lampert (2) en 1958. Cette molécule, qui est un complexe à quatre particules formé par la liaison de deux excitons libres, a sans doute été observée (3) dans CuCl et CuBr où des expériences de recombinaison radiative semblent avoir prouvé son existence. La stabilité de ce complexe excitonique a été étudiée théoriquement en fonction du rapport $\theta = m_e/m_t$ des masses d'électron et de trou par Sharma (4) et Wehner (5) et, plus récemment, par Adamowski, Bednarek et Suffczinski (6), ainsi que par Akimoto et Hanamura (7). Ces derniers ont, en particulier, montré que la molécule excitonique doit être stable quelle que soit la valeur de θ dans le cas d'une structure de bande simple. Si on applique ces calculs au Ge où $\theta \sim 0,7$ et au Si où $\theta \sim 0,6$, on trouve ainsi une énergie de liaison qui est respectivement égale à 0,075 m e V et 0,37 m e V. Cependant, il ne faut probablement pas faire trop confiance à ces résultats car les structures de bande du Ge et du Si sont assez compliquées. D'autre part, nous verrons que, tout au moins dans le cas du Ge, la molécule excitonique ne semble pas avoir été observée jusqu'à présent.

Par ailleurs, en 1968, Keldysh (8) a prévu l'existence d'un autre état lié qui serait, lui aussi, dû à l'interaction attractive des excitons libres présents dans un semiconducteur intrinsèque. Cet état lié correspond à la formation d'une phase "liquide" et se

traduit par une condensation des excitons, qui jouent donc le rôle d'une vapeur, en "gouttes de paires électron-trou".

Dans une première partie, nous développons quelques considérations théoriques permettant de justifier l'existence de ces gouttes et de montrer qu'une structure de bande multivallée est avantageuse pour leur stabilité. Nous étudions aussi, d'un point de vue théorique, leur spectre de recombinaison radiative et leur durée de vie radiative dans un semiconducteur à structure de bande indirecte.

Nous décrivons ensuite les expériences qui ont permis de prouver l'existence des gouttes de paires électron-trou dans le Ge. En outre, certaines de leurs propriétés sont étudiées dans le Ge pur, et nous donnons aussi les résultats que nous avons obtenus dans ce matériau en réalisant des expériences de pression uniaxiale, car on peut ainsi vérifier, tout au moins qualitativement, qu'une structure de bande multivallée favorise la stabilité des gouttes. Finalement, nous étudions rapidement l'influence des impuretés sur les gouttes dans le Ge dopé, et nous analysons brièvement les données expérimentales obtenues dans le Si par différents auteurs car celles-ci peuvent être interprétées dans le modèle des gouttes bien que cette phase liquide n'ait pas encore été vraiment mise en évidence dans ce matériau.

CHAPITRE I

STRUCTURE DE BANDE DU GERMANIUM

Si on ne tient pas compte du couplage spin-orbite, le schéma des bandes d'énergie dans le Ge intrinsèque est celui qui est représenté (9) sur la fig. 1.

La bande de conduction présente quatre minimums absolus qui sont équivalents et situés au bord de la zone de Brillouin sur les axes <111>. Chacun d'eux possède une dégénérescence d'ordre 2 due au spin, et les surfaces d'énergie constante au voisinage de ces minimums sont des ellipsoïdes de révolution dont l'axe est selon <111>. Le tenseur des masses effectives peut être décrit par une masse effective longitudinale $m_{e//}$ et une masse effective transverse $m_{e\perp}$ dont les valeurs sont les suivantes (10) :

$$m_{e//} = 1,59\ m_o$$
$$m_{e\perp} = 0,082\ m_o$$

La bande de conduction a aussi un minimum secondaire au centre de la zone de Brillouin situé à 150 m e V environ au-dessus des quatre minimums précédents. Il lui correspond une masse effective égale à $0,037\ m_o$ (11).

La bande de valence possède un maximum absolu au centre de la zone de Brillouin et, si on néglige le couplage spin-orbite, cette bande est triplement dégénérée en $\vec{k} = 0$. Cependant, si on tient compte de ce couplage, la bande de valence se sépare alors en une bande dégénérée deux fois Γ_7^+ (simple dégénérescence de Kramers) et en une bande Γ_8^+ dégénérée quatre fois qui est située à 290 m e V au-dessus de la précédente. Pour $\vec{k} \neq o$, la bande Γ_8^+ se scinde en deux

nappes (fig. 2) qui sont généralement assimilées à des bandes paraboliques isotropes correspondant à des masses effectives données par (12) :

$m_{tL} = 0,30\ m_o$ (trous lourds)

$m_{tl} = 0,04\ m_o$ (trous légers)

Au voisinage de 2°K, les bandes de valence et de conduction sont séparées par les énergies approximatives suivantes :

$\Gamma'_{25} \leftrightarrow L_1$ 0,744 e V

$\Gamma'_{25} \leftrightarrow \Gamma'_2$ 0,89 e V

$\Gamma'_{25} \leftrightarrow \Delta_1$ (min) 0,9 e V

$L_1 \longleftrightarrow L'_3$ 2,1 e V

Remarquons finalement que la constante diélectrique statique du Ge est égale (13) à 15,4.

EFFET D'UNE PRESSION UNIAXIALE

Lorsqu'une pression uniaxiale est appliquée sur un échantillon de Ge, sa structure de bande est modifiée de façon appréciable. Quand cette pression est parallèle à la direction cristallographique <111>, l'équivalence des quatre vallées de la bande de conduction n'est plus respectée, et l'une d'entre elles se trouve alors à plus basse énergie que les trois autres comme le montre schématiquement la fig. 3. Dans le cas d'une pression appliquée selon l'axe <110>, deux des bandes de conduction voient leur énergie abaissée d'une même quantité par rapport aux deux autres qui restent d'ailleurs équivalentes. Par contre, pour une pression parallèle à la direction <100>, la dégénérescence des quatre bandes de conduction n'est pas levée.

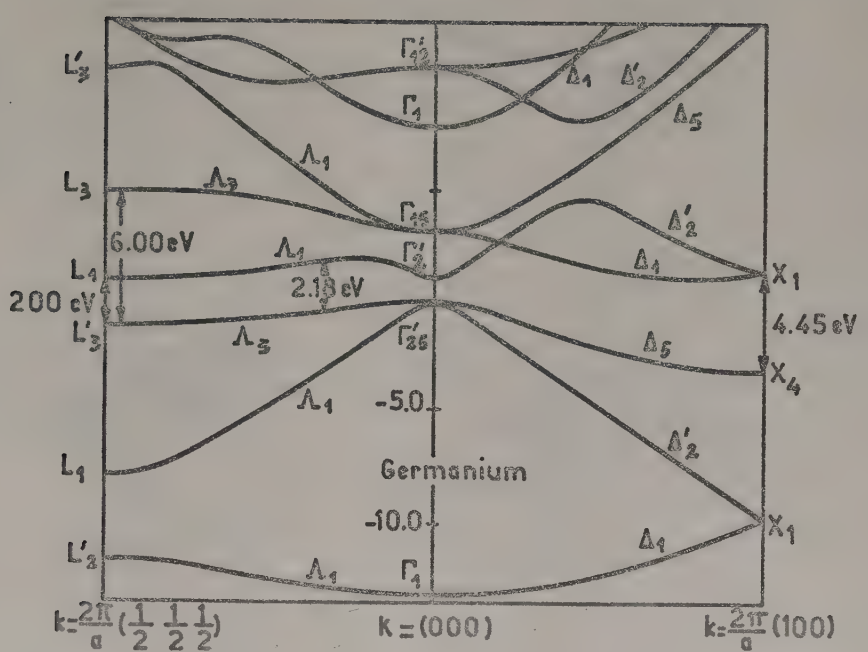

L'3
L3
L1
200 eV
L'3
L1
L'3
Γ'25
Γ1
Λ1
Λ3
Γ15
Γ'2
Γ'25
Λ1
Λ3
Λ1
Γ1
6.00eV
2.18eV
-5.0
-10.0
Germanium
Δ1
Δ'2
Δ5
Δ'2
Δ1
Δ5
Δ'2
Δ1
X1
4.45eV
X4
X1
k=2π/a (1/2 1/2 1/2)
k=(000)
k=2π/a (100)

Fig. 1

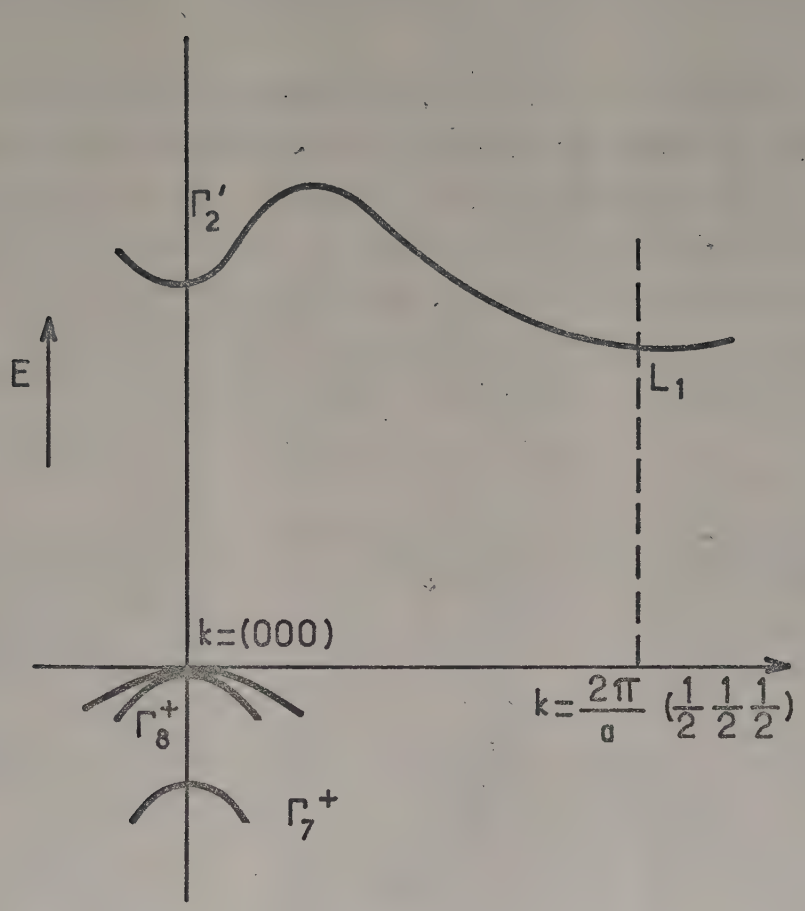


Fig_2_ Structure de bande du Ge

D'autre part, pour des efforts exercés suivant l'un des trois axes cristallographiques précédents, la dégénérescence de la bande de valence (J = 3/2) est levée en $\vec{k} = o$: celle-ci se sépare en deux doublets de Kramers ($M_J = \pm 3/2$ et $M_J = \pm 1/2$). On sait d'ailleurs que la bande $M_J = \pm 3/2$ se déplace vers les faibles énergies (14) par rapport à la bande $M_J = \pm 1/2$ (fig. 3).

Les levées de dégénérescence dues à l'application d'une contrainte uniaxiale se traduisent par la création de nouvelles bandes interdites dont les variations avec la pression sont maintenant bien connues dans le Ge où elles ont en particulier été étudiées par Balslev (15). Les résultats obtenus par cet auteur sont résumés dans le tableau suivant où α_1, α_2, α_3 et α_4, qui représentent les différentes bandes interdites apparaissant sous pression, sont identifiés sur la fig. 3.

Direction de la pression uniaxiale appliquée	Variation des différentes bandes interdites avec la pression (10^{-6} e.V. x cm^2 x k_g^{-1})			
	α_1	α_2	α_3	α_4
<111>	- 7,8	- 4,8	+ 2,8	+ 5,2
<110>	- 4,4	- 1,2	+ 3,1	+ 6,4
<100>	- 1,7	+ 2,1		

TABLEAU I

Dans ce tableau, les signes + et - correspondent respectivement à une augmentation et à une diminution de la bande interdite.

Remarquons, d'autre part, que la levée de la dégénérescence de la bande de valence en $\vec{k} = o$ s'accompagne aussi d'une variation de la masse effective des trous qui a été particulièrement étudiée

par Pikus et Bir (16) ainsi que par Hensel et Feher (14). Ces auteurs ont montré que, pour des contraintes suffisamment fortes, les masses effectives de trou sont données par les relations suivantes, dans le cas de la bande valence supérieure $M_J = \pm \frac{1}{2}$:

$\frac{1}{m_{t//}} = A + B$ et $\frac{1}{m_{t\perp}} = A - \frac{B}{2}$ pour un effort parallèle à l'axe <100>

et

$\frac{1}{m_{t//}} = A + \frac{N}{3}$ et $\frac{1}{m_{t\perp}} = A - \frac{N}{6}$ pour un effort parallèle à l'axe <111>

Ici, A, B et N sont les paramètres de bande définis par Dresselhaus, Kip et Kittel (17). D'autre part, dans le cas de la bande de valence inférieure $M_J = \pm 3/2$, il suffit d'inverser les signes + et - dans les relations précédentes pour obtenir $m_{t//}$ et $m_{t\perp}$.

On peut donc facilement déterminer la valeur de la masse effective des trous sous pression uniaxiale dans chacune de ces deux bandes puisque les paramètres A, B et N sont assez bien connus (12) dans le Ge. On trouve ainsi que dans la bande de valence supérieure ($M_J = \pm 1/2$), la masse de densité d'état des trous est respectivement égale à 0,085 et 0,088 pour des contraintes parallèles aux axes <100> et <111>. Cette masse est donc plus petite qu'à pression nulle et on peut aussi remarquer qu'elle varie peu avec la direction de la contrainte uniaxiale appliquée.

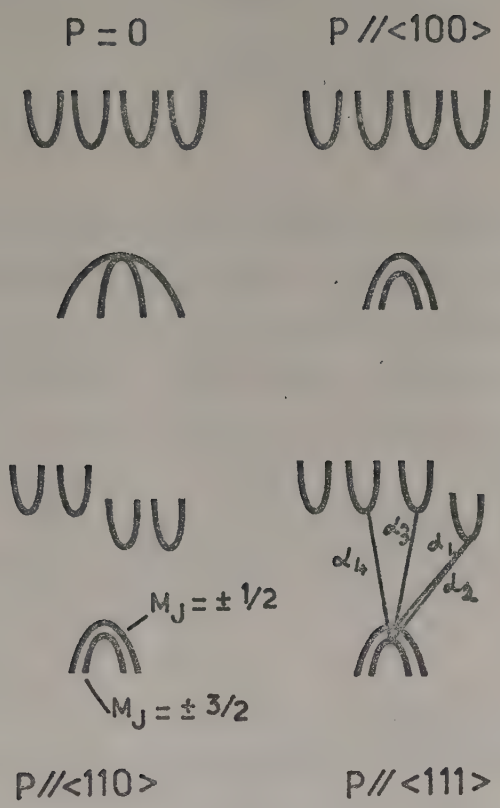


Fig.3. Effet d'une pression uniaxiale sur la structure de bande du Ge

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE

Dans ce chapitre, nous montrons, en utilisant un modèle simple, qu'il est possible de justifier la formation, dans un semiconducteur intrinsèque, d'une phase condensée d'excitons libres en gouttes de paires électron-trou. Notre modèle montre, en particulier, qu'une structure de bande à plusieurs vallées de conduction analogue à celle du Ge favorise la formation de ces gouttes. Nous étudions aussi leur spectre de recombinaison radiative ainsi que leur durée de vie radiative dans le cas d'un semiconducteur à bande interdite indirecte tel que le Ge.

1. Stabilité des gouttes de paires électron-trou

Considérons tout d'abord le cas d'un plasma neutre formé d'électrons et de trous et correspondant à une densité importante n de paires électron-trou. Si a_o est le rayon de Bohr de l'exciton libre, celui-ci ne peut plus exister lorsque la condition $na_o^3 > 1$ est satisfaite. Le système envisagé peut alors être considéré comme un plasma à deux composants qu'il est possible de décrire dans l'approximation de Hartree-Fock (à T = 0). Dans cette approximation, l'énergie moyenne par paire $\langle E_n \rangle$ peut être calculée en fonction de la densité n dans le milieu supposé homogène. Remarquons que, dans ce cas, les termes directs de Coulomb électron-électron et trou-trou sont exactement compensés par le terme direct électron-trou. Si Eg est la largeur de la bande interdite, $\langle E_n \rangle$ peut donc s'écrire :

$$\langle E_n \rangle = Eg + \langle E^e_{cin} \rangle + \langle E^t_{cin} \rangle - \langle E^e_{éch} \rangle - \langle E^t_{éch} \rangle + \langle E_{cor} \rangle \quad (1)$$

Dans cette expression, $\langle E^e_{cin} \rangle$ et $\langle E^t_{cin} \rangle$ soit les énergies cinétiques moyennes des électrons et des trous, $\langle E^e_{éch} \rangle$ et $\langle E^t_{éch} \rangle$ les énergies d'échange moyennes des électrons et des trous, et $\langle E_{cor} \rangle$ l'énergie moyenne de corrélation.

Si nous considérons une bande simple correspondant à une masse effective sphérique m, il est alors facile de déterminer $\langle E_{cin} \rangle$ et $\langle E_{éch} \rangle$. Si ε est la constante diélectrique statique du milieu, on trouve :

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{Bn^{2/3}}{m} \quad (2),$$

et

$$\langle E_{éch} \rangle = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon n} \sum_{j,1} \frac{1}{|\vec{k}_j - \vec{k}_1|^2} = \frac{An^{1/3}}{\varepsilon} \quad (3)$$

où A et B sont des constantes données par

$$A = \frac{(3\pi^2)^{4/3} e^2}{4\pi^3} \quad , \quad B = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \hbar^2$$

Dans le cas d'une structure de bande simple composée de deux bandes sphériques correspondant respectivement à des masses d'électron m_e et de trou m_t, la relation suivante alors alors facilement obtenue à partir des expressions (1), (2) et (3) :

$$\langle E_n \rangle = E_g + \frac{B}{\mu} n^{2/3} - \frac{2\,An^{1/3}}{\varepsilon} + \langle E_{cor} \rangle \quad (4)$$

avec

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_t}$$

Si r_s est l'espace inter-électron usuel mesuré en unités de rayon de Bohr, on reconnaît là le développement en $\frac{1}{r_s^{\alpha}}$ qui est bien connu dans les plasmas à un composant.

L'équation (4) va nous permettre de calculer, en négligeant $\langle E_{cor} \rangle$, la densité critique n_c qui correspond à la valeur minimale $\langle E_{n_m} \rangle$ de $\langle E_n \rangle$. Nous utilisons cette méthode même si r_s n'est pas petit car $\langle E_{cor} \rangle$ est une fonction lentement variable de r_s et nous pouvons donc, en première approximation, ne pas tenir compte de sa variation bien que sa valeur absolue puisse être supérieure ou égale aux termes d'énergie cinétique et d'échange. Dans le cas simple considéré ci-dessus, nous trouvons ainsi :

$$n_c^{1/3} = \frac{A}{B}\frac{\mu}{\varepsilon} \sim 0,4 \left|\phi_{ex}(\vec{r} = o)\right|^{2/3} \qquad (5)$$

et

$$\langle E_{n_m} \rangle = E_g - \frac{A^2}{B}\frac{\mu}{\varepsilon^2} + \langle E_{cor} \rangle \qquad (6)$$

soit :

$$\langle E_{n_m} \rangle \approx E_g - \frac{2}{5} R^* + \langle E_{cor} \rangle \qquad (7)$$

Dans ces expressions, R^* est le Rydberg effectif de l'exciton libre et $\phi_{ex}(\vec{r})$, qui est la fonction d'onde du mouvement relatif de l'électron et du trou de l'exciton, est telle que :

$$\left|\phi_{ex}(\vec{r} = o)\right|^2 = \frac{1}{\pi a_o^3}$$

Pour obtenir à T = 0 une phase condensée qui soit stable, il faut donc que $\langle E_{n_m} \rangle$ soit inférieur à $E_g - R^*$, ce qui implique que $\langle E_{cor} \rangle$ soit négatif.

Nous pouvons maintenant traiter le cas d'une structure de bande plus compliquée pour essayer de déterminer si une situation plus favorable peut être ainsi obtenue. Dans ce but, nous considérons une bande sphérique de trous de masse m_t et quatre bandes sphériques d'électrons de masse m_e dans chaque vallée. Nous trouvons alors :

$$\langle E_n \rangle = E_g + Bn^{2/3}\left[\frac{1}{m_t} + \frac{1}{4^{2/3} m_e}\right] - \frac{An^{1/3}}{\varepsilon}\left[1 + \frac{1}{4^{1/3}}\right] + \langle E_{cor} \rangle \qquad (8)$$

Pour obtenir cette relation, nous n'avons pas tenu compte des effets d'échange qui pourraient éventuellement exister entre deux bandes de conduction et qui feraient donc intervenir de grands vecteurs d'onde. Cette approximation est certainement justifiée puisque la formule (3) montre que le terme d'échange correspondant serait très petit.

La relation (8) permet d'obtenir facilement n_c en procédant comme dans le cas d'une structure de bande ne comportant qu'une seule vallée de conduction :

$$n_c^{1/3} = \frac{A}{2B\varepsilon} \frac{1 + 1/4^{1/3}}{\frac{1}{m_t} + \frac{1}{4^{2/3} m_e}} \qquad (9)$$

La valeur minimale de l'énergie moyenne par paire est alors la suivante :

$$\langle E_{n_m} \rangle = E_g + \frac{A^2}{4B\varepsilon^2} \frac{(1 + 1/4^{1/3})^2}{\frac{1}{m_t} + \frac{1}{4^{2/3} m_e}} + \langle E_{cor} \rangle \qquad (10)$$

La relation (9) montre facilement que la densité critique diminue si m_e ou m_t devient plus petit . De même, si nous ne tenons pas compte de $\langle E_{cor} \rangle$, on peut déduire de l'expression (10) que $\langle E_{n_m} \rangle - E_g$ décroît quand m_e ou m_t diminue.

Si, maintenant, nous posons $\sigma = \frac{m_t}{m_e}$, il est alors facile de comparer les résultats obtenus pour une et quatre bandes de conduction en négligeant $\langle E_{cor} \rangle$:

$$\frac{n_{c,4}^{1/3}}{n_{c,1}^{1/3}} = 0,82 \frac{1 + \sigma}{1 + 0,4\,\sigma} \qquad (11)$$

et

$$\frac{\langle E_{n_{m,4}} \rangle - E_g}{\langle E_{n_{m,1}} \rangle - E_g} = 0,67 \frac{1 + \sigma}{1 + 0,4\,\sigma} \qquad (12)$$

où les indices 1 et 4 correspondent respectivement à une et quatre vallées.

Ce modèle très simple montre, par conséquent, que, pour des valeurs de σ suffisamment grandes, une structure à plusieurs vallées de conduction est favorable à la formation d'un état condensé mais, pour savoir si celui-ci peut éventuellement exister dans un matériau donné, il est évidemment nécessaire de faire une théorie plus complète. Nozières et Combescot, qui ont pu calculer (18) l'énergie de corrélation en utilisant l'approximation de la phase aléatoire, ont en particulier prouvé qu'un tel état condensé doit être stable dans le Ge. On peut d'ailleurs remarquer que leur théorie montre que le terme de corrélation est aussi favorisé par une structure de bande à plusieurs vallées de conduction.

Dans la plupart des cas, il faut évidemment tenir compte de l'anisotropie de la bande de conduction et de la dégénérescence de la bande de valence qui modifient sensiblement le terme d'échange. Il a d'ailleurs été montré par Nozières et Combescot (18) que ce terme peut être calculé exactement dans le Ge. L'anisotropie de la bande de conduction ($m_{e//}/m_{e\perp} \sim 20$) a pour effet de diminuer le terme d'échange des électrons qui est multiplié par 0,84. D'autre part, la dégénérescence de la bande de valence réduit le terme d'échange des trous qui est divisé par 1,3. Si on tient compte de ces corrections et si l'énergie de corrélation est négligée, $\langle E_n \rangle_m - E_g$ est alors voisin de - 2 m e V dans le Ge où

$$m_e = (m_{e//}\, m_{e\perp}^2)^{1/3} = 0{,}22\, m_o \text{ et } m_t = \left[(m_{tL})^{3/2} + (m_{t1})^{3/2} \right]^{2/3}$$

$= 0{,}31\, m_o$. Puisque $R^* = 3{,}6$ m e V dans ce matériau (19), $\langle E_{cor} \rangle$ doit donc, dans ce cas aussi, être négatif si nous voulons réaliser la situation représentée sur la fig. 4.

Cette figure, où E_{FE} est l'énergie de l'exciton libre, donne schématiquement l'allure de la variation de l'énergie moyenne par paire en fonction de $n^{1/3}$. La courbe en traits discontinus correspond

à $\langle E_n \rangle = f(n^{1/3})$ quand on néglige l'énergie de corrélation, alors que la courbe en trait plein représente la variation de $\langle E_n \rangle$ lorsqu'on tient compte de $\langle E_{cor} \rangle$. On peut noter que les résultats donnés par une théorie plus élaborée (18) montrent que le comportement de $\langle E_n \rangle$ es t effectivement tel que nous l'avons schématisé sur la fig. 4.

Lorsque n est petit, l'état le plus stable correspond au gaz d'excitons libres mais, quand n augmente, $\langle E_n \rangle$ passe par un minimum absolu pour $n = n_c$. Quand n est supérieur à n_c, l'approximation de Hartree-Fock est de plus en plus valable, et $\langle E_n \rangle$ augmente parce que le terme d'énergie cinétique devient le terme dominant. Par conséquent, si on considère un volume donné occupé par une densité moyenne comprise entre 0 et n_c à T = 0, le système se sépare en deux phases : un gaz d'excitons libres à faible densité ($n \sim 0$) et une phase liquide à la densité n_c. Une telle phase où la densité est imposée doit être analogue à un métal liquide tel que le sodium liquide par exemple. Il semble qu'il ne soit pas très vraisemblable que cette phase liquide soit constituée de molécules excitoniques et ressemble à l'hydrogène liquide. En effet, les oscillations de point zéro d'une telle molécule, qui sont de l'ordre de a_o, sont grandes et son énergie de liaison est très faible car les deux types de particules mises en jeu ont des masses assez voisines. Cela doit, par conséquent, conduire à une interaction importante de chaque particule avec ses plus proches voisins et donc à des effets d'échange importants qui se traduisent probablement par une "collectivisation" (20) de tous les électrons et de tous les trous, ce qui n'est pas le cas dans un liquide moléculaire. D'autre part, nous verrons que la théorie de Nozières et Combescot, qui repose sur le même modèle que celui que nous avons utilisé, est en bon accord avec l'expérience, et ceci semble confirmer que la phase condensée étudiée ici n'est pas constituée de molécules excitoniques.

Notons aussi qu'à température finie, il faut évidemment tenir compte de l'entropie du système. Par analogie avec les transformations gaz-liquide usuelles, on doit alors trouver un diagramme de phase tel que celui qui est représenté sur la fig. 5.

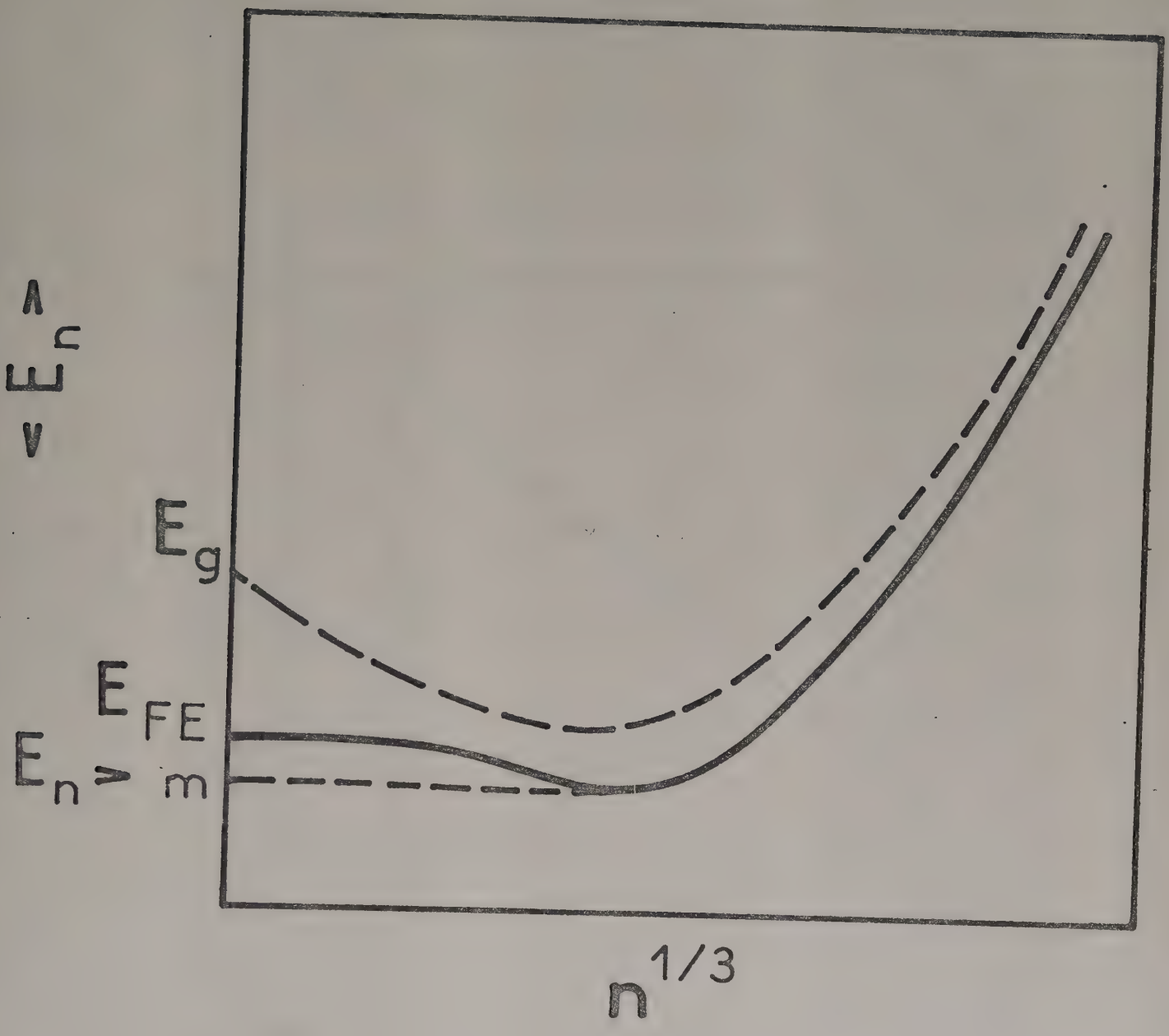


Fig .4

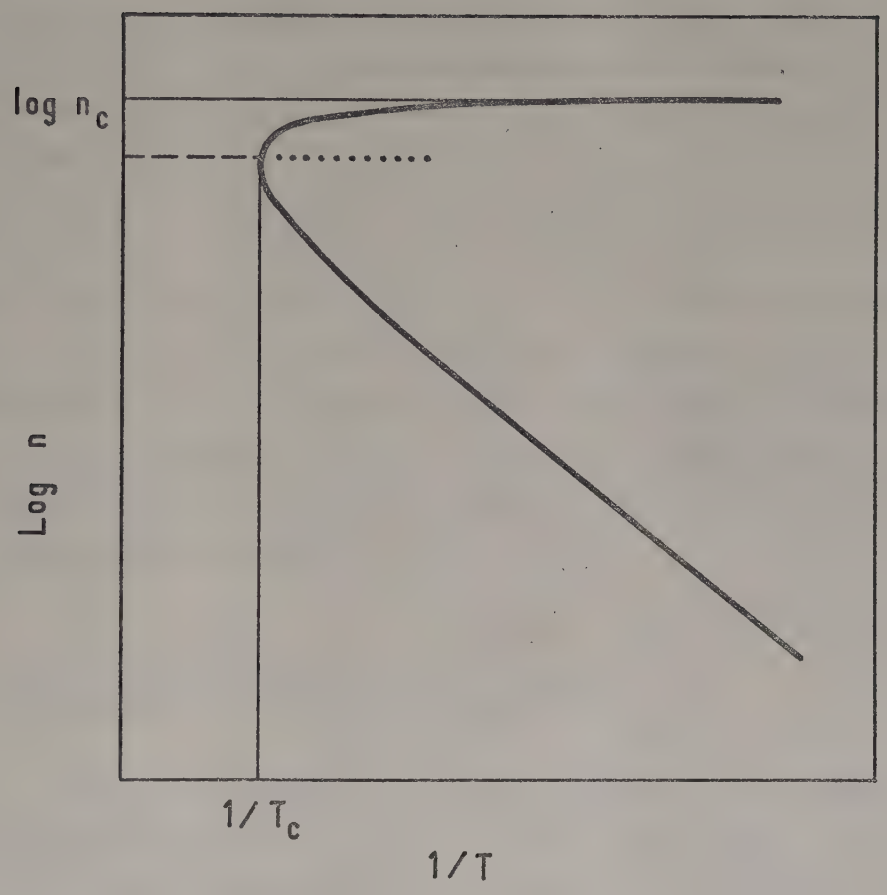


Fig.5_ Diagramme de phase (T_c est la température critique).

Remarquons finalement que le problème auquel nous nous intéressons ici présente une certaine analogie avec la transition de Mott. En effet, quand n augmente, on passe d'une phase isolante d'excitons où chaque électron est lié à un trou particulier à une phase conductrice où un électron donné n'est plus lié à un trou particulier. Mais il y a en fait une différence importante avec une transition de Mott classique : dans le cas des gouttes de paires électron-trou, les deux types de particules peuvent se déplacer facilement. C'est d'ailleurs pourquoi le système considéré est capable de se séparer en deux phases si $n_s<n<n_c$ où n_s est la densité à saturation du gaz d'excitons libres à une température donnée. En fait, par analogie avec la transition de Mott dans les vapeurs de métaux alcalins (21), il est possible que, dans un gaz d'excitons, une transition de ce type soit observable dans la région schématisée sur la fig. 5 par la ligne en traits discontinus, c'est-à-dire pour des températures supérieures à T_c et pour des concentrations telles que $n\, a_o^3 \sim 0{,}2$. Pour des températures inférieures à T_c, une transition de Mott ne pourrait avoir lieu que dans le cas où le système étudié resterait homogène, et elle se produirait probablement dans la région indiquée sur la fig. 5 par des pointillés, c'est-à-dire pour des concentrations comprises entre n_s et n_c.

2. Recombinaison radiative des gouttes

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la recombinaison radiative des gouttes de paires électron-trou dans un semiconducteur à bande interdite indirecte, tel que le Ge intrinsèque.

Tout d'abord, il est possible de calculer, dans l'hypothèse des ondes planes, leur spectre de luminescence $I(h\nu)$, où $h\nu$ est l'énergie du photon émis, et l'intensité totale correspondante I dans le cas d'un mécanisme de recombinaison faisant intervenir l'émission d'un phonon particulier $\hbar\omega$. Si $\vec{k}_e$ et $\vec{k}_t$ sont les moments par rapport aux extremums des bandes de conduction et de valence de l'électron et du trou mis en jeu dans un tel processus, et si nous ne considérons

qu'un seul état intermédiaire, $I(h\nu)$ et I sont alors donnés à $T = 0$ par les relations suivantes :

$$I(h\nu) = \frac{|D|^2}{|\Delta E|^2} \iint_{V_t\ V_e} |H(\vec{k}_e, \vec{k}_t)|^2\ \delta(h\nu - E'_g - E^e_{cin} - E^t_{cin} + \hbar\omega)\ d\vec{k}_e\ d\vec{k}_t \qquad (13)$$

et

$$I = \frac{|D|^2}{|\Delta E|^2} \iint_{V_t\ V_e} |H(\vec{k}_e, \vec{k}_t)|^2\ d\vec{k}_e\ d\vec{k}_t \qquad (14)$$

où D est l'élément de matrice optique, ΔE le dénominateur d'énergie usuel, E'_g la largeur de la bande interdite dans la phase liquide, V_t et V_e les volumes compris à l'intérieur des surfaces de Fermi des trous et des électrons, et $H(\vec{k}_e, \vec{k}_t)$ l'élément de matrice électron-phonon.

Dans le cas d'un phonon permis (LA ou TO dans le Ge), $|H(\vec{k}_e, \vec{k}_t)|^2$ est constant (22) et nous posons $|H(\vec{k}_e, \vec{k}_t)|^2 = |H|^2$. $I(h\nu)$ peut alors s'écrire :

$$I(h\nu) = \alpha \int_A^B V^{1/2} (E_o - V)^{1/2}\ dV \qquad (15)$$

où α est une constante et $E_o = h\nu + \hbar\omega - E'_g$

Si E^e_F et E^t_F sont les énergies de Fermi des électrons et des trous, les bornes d'intégration sont les suivantes :

$A = 0$, $B = E_o$ si $0 < E_o < E^e_F$

$A = 0$, $B = E^e_F$ si $E^e_F < E_o < E^t_F$

$A = E_o - E^t_F$, $B = E^e_F$ si $E^t_F < E_o < E^e_F + E^t_F$

On pourra donc déterminer E^e_F et E^t_F en comparant la forme expérimentale de la raie de recombinaison des gouttes avec émission d'un phonon LA à sa forme théorique calculée à partir de l'équation (15). L'étude du spectre de recombinaison radiative des gouttes doit par conséquent permettre d'obtenir n_c puisque ce paramètre se déduit facilement des énergies de Fermi des électrons et des trous.

Il faut remarquer que nous avons négligé la dépendance en $\vec{k}$ des énergies d'échange et de corrélation. En fait, on peut montrer (23) que $[\langle E_{ech} \rangle + \langle E_{cor} \rangle]$ est pratiquement indépendant de $\vec{k}$ dans un plasma à un composant, mais nous ne savons pas si cette propriété est conservée dans un plasma à deux composants.

D'autre part, il est bien connu que, dans le Ge, le principal mécanisme de recombinaison radiative met en jeu un phonon LA, mais il existe aussi un processus qui correspond à l'émission d'un phonon TA et qui est en fait interdit (22) pour une paire électron-trou située aux extremums des bandes de conduction et de valence. Dans ce cas, l'élément de matrice électron-phonon $H_{TA}(\vec{k}_e, \vec{k}_t)$ peut être développé comme suit pour de petits moments $\vec{k}_e$ et $\vec{k}_t$:

$$H_{TA}(\vec{k}_e, \vec{k}_t) \sim \vec{M}_e.\vec{k}_e + \vec{M}_t.\vec{k}_t + \ldots \qquad (16)$$

Il est clair que l'intensité totale de la recombinaison radiative avec émission d'un phonon TA d'un objet constitué de paires électron-trou dépendra de l'extension de cet objet dans l'espace des $\vec{k}$. Comme nous allons le voir, il est d'ailleurs intéressant de comparer les intensités I_{TA} et I_{LA} des processus de recombinaison radiative avec émission de phonons TA et LA dans le cas d'une population thermique d'excitons libres à la température T et dans le cas de gouttes de paires électron-trou.

Considérons tout d'abord un exciton libre de moment total $\vec{K}$ dont la fonction d'onde est donnée par :

$$\sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \phi^*_{V,\vec{k}}(\vec{r}_t)\, \phi_{c,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}_e)$$

Ici $\phi_{V,\vec{k}}(\vec{r}_t)$ et $\phi_{c,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}_e)$ sont des fonctions de Bloch des bandes de valence et de conduction, et $\vec{r}_t$ et $\vec{r}_e$ correspondent au trou et à l'électron de l'exciton. Si P_{TA} et P_{LA} sont les probabilités de recombinaison d'un exciton avec émission d'un phonon TA et d'un phonon LA, on trouve alors facilement la relation suivante :

$$\frac{P_{TA}}{P_{LA}} \sim \frac{|(\vec{M}_e + \vec{M}_t).(\vec{K} - \vec{K}_M)|^2}{|H|^2} \qquad (17)$$

où H représente l'élément de matrice électron-phonon du processus de recombinaison avec phonon LA et $\vec{K}_M$ est le moment de l'exciton aux extremums des bandes.

La valeur moyenne de ce rapport sur une répartition thermique d'excitons libres à la température T donne :

$$\left[\frac{I_{TA}}{I_{LA}}\right]_{ex} \sim \frac{|\vec{M}_e+\vec{M}_t|^2}{|H|^2}\,\frac{mkT}{\hbar^2} \qquad (18)$$

où m, qui est la masse totale de l'exciton libre, est supposée isotrope.

Dans le cas des gouttes, à cause de la grande anisotropie de la masse effective des électrons, nous supposons que le terme le plus important dans H_{TA} est le terme en $M_{ez} \times k_{ez}$ où z est le long de l'axe <111>. On trouve dans ces conditions :

$$\left[\frac{I_{TA}}{I_{LA}}\right]_g \sim \frac{M_{ez}^2}{|H|^2}\,\frac{\int_{v_e} k_{ez}^2\, d\vec{k}_e}{\int_{v_e} d\vec{k}_e} \qquad (19)$$

Cette relation s'écrit aussi :

$$\left[\frac{I_{TA}}{I_{LA}}\right]_g \sim \frac{5,5\, M_{ez}^2}{|H|^2}\; n_c^{\,2/3} \qquad (20)$$

En combinant les expressions (18) et (20), on trouve alors :

$$\left[\frac{I_{TA}}{I_{LA}}\right]_g \sim \frac{5,5\,\hbar^2}{mkT}\,\frac{M_{ez}^2}{|M_e+M_t|^2}\left[\frac{I_{TA}}{I_{LA}}\right]_{ex} n_c^{\,2/3} \qquad (21)$$

Remarquons simplement que cette dernière équation permettra de déduire n_c des résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Il doit, d'autre part, être possible de déterminer la densité critique en comparant les formes expérimentale et théorique de la raie de recombinaison des gouttes avec émission d'un phonon TA d'énergie $\hbar\omega$. Si nous faisons les mêmes approximations que ci-dessus, la forme théorique de cette raie est donnée par la relation suivante à T = 0 :

$$I_{TA}(h\nu) = \frac{|D|^2}{|\Delta E|^2}\int_{V_t}\int_{V_e} M_{ez}^2\, k_{ez}^2\, \delta\left(h\nu - E'_g - \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t} + \hbar\omega\right) d\vec{k}_e\, d\vec{k}_t \qquad (22)$$

Si nous posons à nouveau $E_o = h\nu + \hbar\omega - E'_g$, l'expression (22) devient :

$$I_{TA}(h\nu) = \beta \int_A^B u^4 \left[E_o - u^2\right]^{1/2} du \qquad (23)$$

où β est une constante.

Les bornes d'intégration sont ici les suivantes :

$A = 0$	$B = \sqrt{E_o}$	si	$0 < E_o < E_F^e$
$A = 0$	$B = \sqrt{E_F^e}$	si	$E_F^e < E_o < E_F^t$
$A = \sqrt{E_o - E_F^t}$	$B = \sqrt{E_F^e}$	si	$E_F^t < E_o < E_F^e + E_F^t$

Par ailleurs, puisque dans le Ge intrinsèque les principaux processus de recombinaison radiative correspondent à des phonons permis (LA et TO), le carré de l'élément de matrice $|\gamma|^2$ traduisant la recombinaison radiative d'un électron donné dans une goutte ne dépend pas de $\vec{k}_e$. Cet élément de matrice s'écrit :

$$|\gamma|^2 = \frac{|D|^2}{|\Delta E|^2} |H|^2 \int_{V_t} d\vec{k}_t = \frac{|D|^2}{|\Delta E|^2} |H|^2 \; n_c \qquad (24)$$

En fait, ce calcul néglige complètement les corrélations électron-trou qui sont probablement assez importantes dans une goutte. Par analogie avec l'annihilation d'un positron dans un métal (24), nous pensons qu'il est possible que $|\gamma|^2$ soit renforcé par ces corrélations. Si nous appelons ρ le coefficient de renforcement correspondant, on peut dans ce cas mettre $|\gamma|^2$ sous la forme suivante :

$$|\gamma|^2 = \frac{|D|^2}{|\Delta E|^2} |H|^2 \; \rho \; n_c \qquad (25)$$

D'autre part, le carré de l'élément de matrice $|\gamma'|^2$ représentant la recombinaison radiative d'un exciton libre est donné par :

$$|\gamma'|^2 = \frac{|D|^2}{|\Delta E|^2} |H|^2 \left| \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \right|^2 \qquad (26)$$

soit :

$$|\gamma'|^2 = \frac{|D|^2}{|\Delta E|^2} |H|^2 \left| \phi_{ex}(\vec{r}=o) \right|^2 \qquad (27)$$

Les expressions (25) et (27) permettent de calculer le rapport des durées de vie radiative de l'exciton libre et des gouttes. Si ces durées de vie sont respectivement appelées τ_R^{ex} et τ_R^G, on trouve :

$$\frac{\tau_R^{ex}}{\tau_R^G} = \frac{|\gamma|^2}{|\gamma'|^2} = \frac{\rho\, n_c}{\left| \phi_{ex}(\vec{r}=o) \right|^2} \qquad (28)$$

Il est donc possible de déterminer ρ en mesurant τ_R^{ex}/τ_R^G et n_c puisque $|\phi_{ex}(\vec{r}=o)|^2$ est une quantité connue.

Remarquons finalement qu'en toute rigueur ρ doit aussi intervenir dans les expression (13) et (14). Cependant, ce facteur n'affectera pas les formes de raies ni le rapport I_{TA}/I_{LA} car nous admettons qu'il est indépendant de $\vec{k}$.

CHAPITRE III

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Dans nos expériences l'échantillon étudié est excité optiquement au moyen d'une lampe à vapeur de mercure sous pression ou d'un laser GaAs. Dans le premier cas, le faisceau lumineux continu émis par la lampe est modulé mécaniquement à 75 cps. Quant au laser, il est alimenté en impulsions et sa puissance crête est de l'ordre de 10 W. La longueur des impulsions lumineuses émises par ce laser est variable entre 50nsec et 2µsec avec un temps de descente inférieur à 50nsec et une fréquence de répétition comprise entre 10^2 et 10^3 cps.

La plupart de nos résultats ont été obtenus au voisinage de 2°K en plaçant l'échantillon étudié dans un bain d'hélium liquide pompé. Nous avons aussi pu travailler entre 1,75 et environ 4,2°K en utilisant un cryostat où l'échantillon est immergé dans de l'hélium gazeux qui le refroidit ; un schéma simplifié de ce cryostat est représenté sur la fig. 6. Son principe est le suivant : l'hélium liquide pompé refroidit l'hélium gazeux contenu dans le tube central et, en régulant la pression au-dessus de l'hélium liquide, on peut réguler la température du bain d'hélium gazeux entre 1,75 et 4,2°K. Il y a cependant quelques précautions à prendre si on veut travailler dans cette gamme de température avec un tel cryostat. En effet, même à faible niveau d'excitation, la température de l'échantillon devient facilement supérieure à 10°K si celui-ci n'est pas suffisamment volumineux et fixé sur une masse de cuivre relativement importante.

Dans la majorité des expériences que nous avons réalisées, nous nous sommes intéressés à la lumière de recombinaison émise par des

échantillons de Ge pur dans lesquels la concentration d'impuretés résiduelles est de l'ordre de 10^{13} cm^{-3}. Pour étudier le spectre de luminescence d'un échantillon excité soit par une lampe à vapeur de mercure sous pression, soit par un laser GaAs, la lumière émise est analysée au moyen d'un spectromètre à réseau équipé d'une cellule photorésistante à sulfure de plomb refroidie à 77°K. Dans d'autres expériences, où l'échantillon est toujours excité par un laser GaAs, la lumière de recombinaison est détectée par une photodiode en Ge dont le temps de descente est de l'ordre de 150nsec. Cette lumière est ensuite analysée dans le temps au moyen d'un intégrateur analogique rapide permettant d'obtenir la forme de l'impulsion lumineuse émise par l'échantillon.

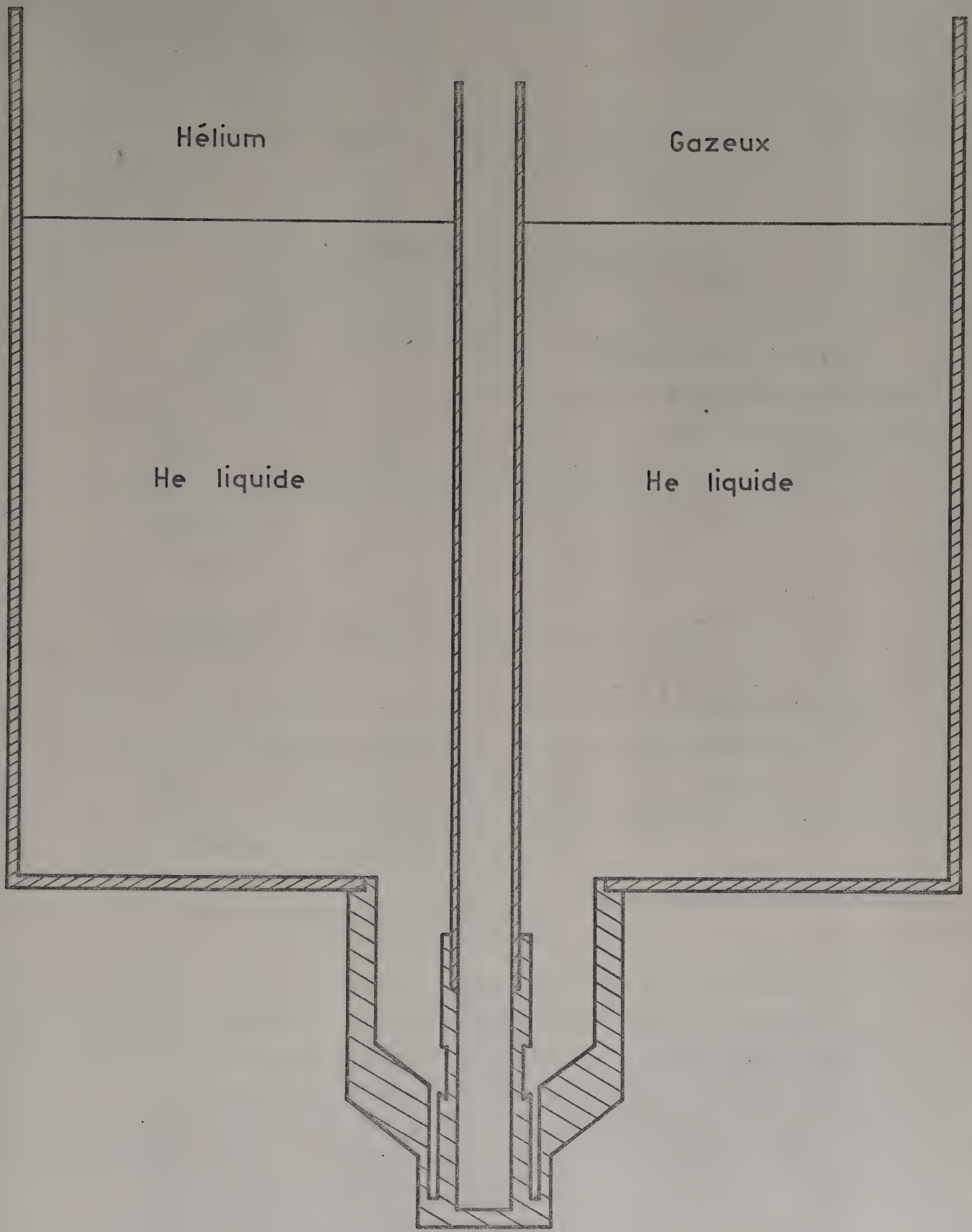


Fig.6. Schéma du vase à He du cryostat à température variable, les fenêtre optiques sont dans des plans parallèles à celui de la figure.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX : Ge PUR

Nous allons maintenant décrire les expériences que nous avons réalisées pour mettre en évidence l'existence de gouttes de paires électron-trou dans le Ge pur et pour étudier leurs propriétés. Nous donnerons aussi très rapidement certains résultats expérimentaux importants obtenus récemment par plusieurs équipes de chercheurs soviétiques.

1. Existence des gouttes de paires électron-trou

Deux expériences différentes ont permis de montrer directement que, dans certaines conditions, une phase condensée de gouttes de paires électron-trou peut exister dans le Ge. La première est une expérience de détection photovoltaïque, et la seconde est une expérience de diffusion de la lumière.

1a. Détection photovoltaïque

Cette expérience, qui est analogue à celle réalisée par Asnin, Rogachev et Sablina (25), est fondée sur la taille des gouttes (26). Considérons une jonction $n\text{-}p^+$ dont la région n est éclairée par de la lumière visible dans des conditions où ces gouttes sont susceptibles d'exister, c'est-à-dire essentiellement à très basse température. Si l'une d'entre elles diffuse vers la jonction, elle sera dissociée par le champ électrique intense y règnant.
Sa contribution au courant photovoltaïque sera de N électrons dans le cas d'une goutte comprenant N paires électron-trou. Par contre, remarquons que la contribution d'un exciton ou d'une molécule

excitonique serait beaucoup plus faible puisqu'elle serait respectivement égale à un ou deux électrons. Une analyse du courant photovoltaïque doit donc permettre de détecter l'existence éventuelle des gouttes.

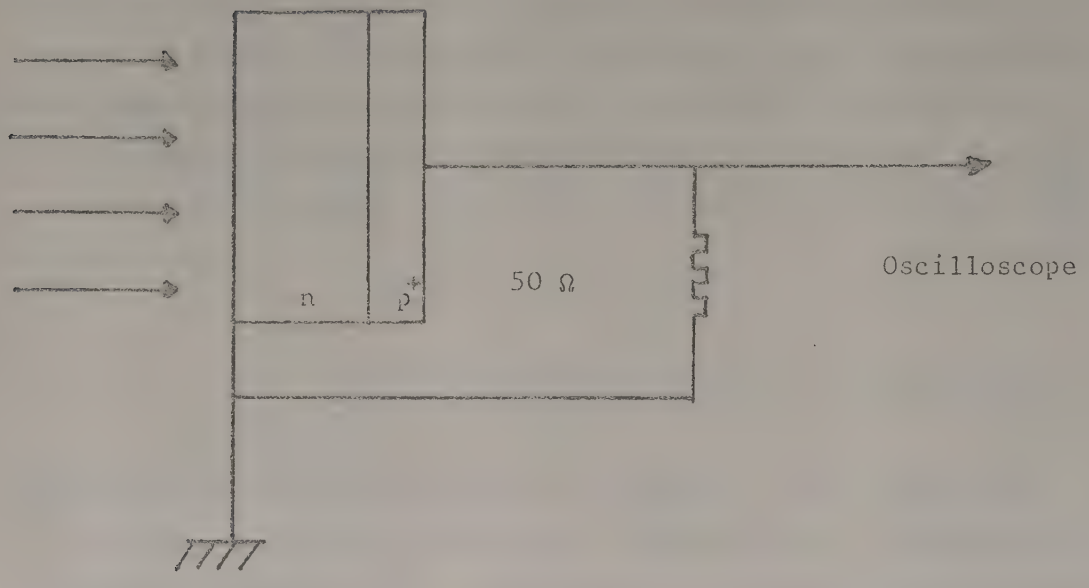


Figure 7

Cette expérience a été réalisée (26) en éclairant avec une lumière continue la région n d'une jonction photovoltaïque $n\text{-}p^+$ en Ge immergée dans un bain d'hélium à 2°K. Notons que l'épaisseur W de cette région n est ici de l'ordre de 20 μ. Les fluctuations du courant photovoltaïque sont observées directement, au moyen d'un oscilloscope rapide, aux bornes d'une résistance de 50 Ω (fig. 7) placée en bout de câble coaxial. Au-delà d'un seuil d'illumination voisin de $1\ W \times cm^{-2}$, le courant détecté présente une structure tout à fait analogue à celle qu'on peut observer dans le cas d'un photomultiplicateur et il est même possible de synchroniser l'oscilloscope sur les pics

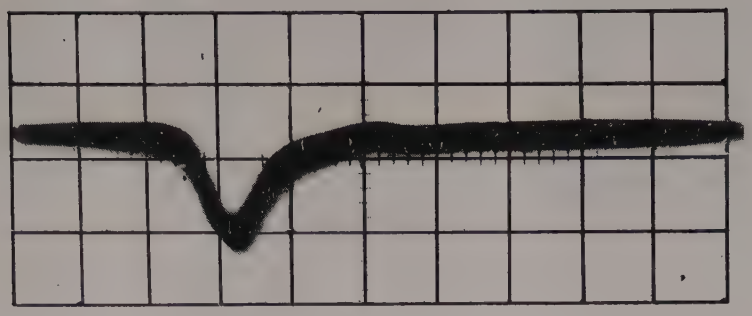


Fig. 8 - Pic de courant correspondant à une goutte comprenant environ 3,7. 10^7 électrons. Verticalement : 20 mV par division; horizontalement : 10 ns par division

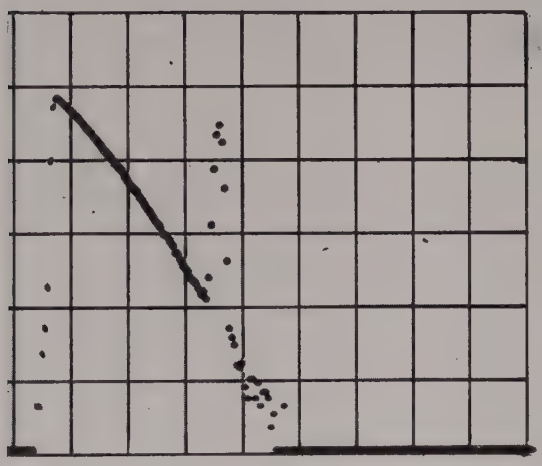


Fig. 9 - Distribution des gouttes en fonction de N.
Verticalement: 20 dB par division. Horizontalement: 0,75. 10^7 électrons par division;
Le pic est un repère qui correspond à 2,8. 10^7 électrons.

de courant les plus grands, comme le montre la fig. 8 qui représente un de ces pics.

Nous interprétons l'apparition de ce pic de courant par la destruction à la jonction d'une goutte comprenant N paires électron-trou. Comme l'intégrale du courant dans un tel pic donne directement le nombre N d'électrons auquel il correspond, on obtient facilement la valeur de N qui est ici typiquement égale à $3,7 \times 10^7$. En effet, la durée du pic observé est de l'ordre de 10 nsec à mi-hauteur, et nous pensons qu'elle est caractéristique de la destruction d'une goutte car le temps de montée de notre appareillage est inférieur à 2 nsec.

Il est aussi possible d'enregistrer en même temps la lumière émise par la face excitée de la diode utilisée. Remarquons simplement que le spectre ainsi obtenu à 2°K est tout à fait semblable à celui qui sera présenté et discuté un peu plus loin (fig. 13). On peut en outre noter que le courant photovoltaïque ne présente aucun bruit anormal si cette expérience est réalisée à une température supérieure à 10°K, c'est-à-dire dans des conditions où on ne crée que des excitons.

Nous avons aussi étudié (26) à 2°K la répartition statistique f(N) des gouttes en fonction de leur taille N. Cette étude, qui a été effectuée dans la gamme $N \geq 10^6$ au moyen d'un analyseur d'amplitude donne un résultat de la forme $f(N) = C \exp\left(-\frac{N}{N_o}\right)$ comme on peut le voir sur la fig. 9. C est une constante et N_o, qui est égal à 10^6, correspond au nombre moyen de paires électron-trou dans une goutte. Ce paramètre permet d'ailleurs de déterminer le rayon moyen r des gouttes supposées sphériques. On verra, en effet, par la suite, que la densité critique dans une goutte est de l'ordre de 2×10^{17} cm^{-3} de sorte que r est à peu près égal à 1 μ.

D'autre part, le spectre de bruit dans la gamme 10^3 à 10^5 H_Z présente un maximum assez large à une fréquence proportionnelle au niveau d'éclairement. Il peut même apparaître une relaxation à fort

niveau d'éclairement, et ceci est l'indice de certaines corrélations entre gouttes.

1b. Diffusion de la lumière

Pour mettre en évidence l'existence des gouttes dans le Ge, Pokrovskii et Svistunova ont réalisé (27) une expérience de diffusion de la lumière dans un échantillon porté à 2,1°K. Une face de cet échantillon (fig. 10) était excitée par une lampe à incandescence et le faisceau lumineux d'un laser He-Ne fonctionnant à 3,39 μ le traversait parallèlement à la face excitée. L'observation de la lumière diffusée dans ces conditions montre que les centres diffuseurs sont certainement des gouttes de paires électron-trou. Dans ce cas, il y a diffusion de la lumière car une goutte possède un indice de réfraction complexe m différent de celui du cristal. Cet effet est dû à l'absorption interbande des trous, et m s'écrit alors comme suit (27), si n est l'indice de réfraction du cristal :

$$m = n - in^*$$

avec $n^* = \frac{S\, n_c\, \lambda}{4\,\Pi}$

où S est la section efficace d'absorption de la lumière de longueur d'onde λ par les trous (λ = 3,39 μ).

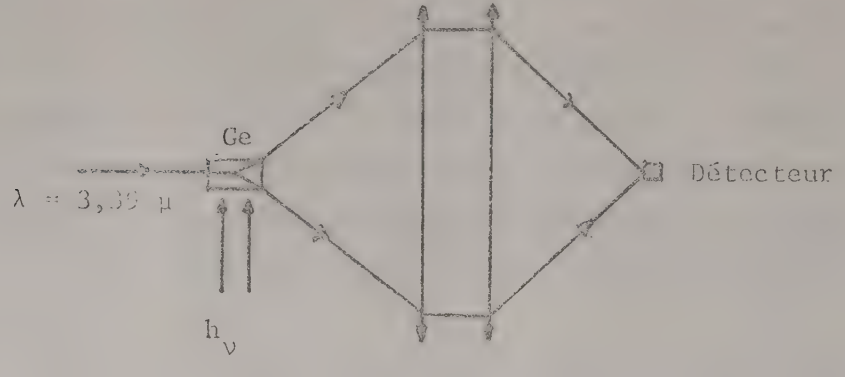


Figure 10

Si la condition $2\pi r > \lambda/n$ est satisfaite, la théorie de Rayleigh-Gans (28) est applicable, et on peut alors facilement déterminer le rayon r des diffuseurs à partir de la dépendance angulaire de la lumière diffusée. Cette méthode donne $r \sim 5\ \mu$, et ce résultat est donc en assez bon accord avec celui que nous avons obtenu.

Remarquons d'autre part que le spectre de recombinaison des gouttes, relevé dans les conditions où cette expérience de diffusion a été réalisée, est aussi tout à fait identique à celui qui sera présenté par la suite. On peut, en outre, noter que Pokrovskii et Svistunova ont montré, en comparant les intensités de la lumière absorbée et diffusée, que la plupart des trous créés se trouvent dans la phase condensée.

2. Temps de formation des gouttes

Pour déterminer le temps de formation (29) t_f des gouttes, nous avons effectué une expérience de détection photovoltaïque analogue dans son principe à celle que nous avons précédemment décrite. Dans cette expérience, la région n d'une jonction $n\text{-}p^+$ en Ge est excitée à 2°K au moyen d'un laser GaAs travaillant en impulsions. La largeur des impulsions et leur fréquence de répétition sont respectivement égales à 50 nsec et 100 cps. La jonction $n\text{-}p^+$ utilisée, qui est montée en structure coaxiale, est chargée par une résistance de 50 Ω et nous observons, ici aussi, les fluctuations du courant photovoltaïque dans cette résistance au moyen d'un oscilloscope rapide et sensible.

Nous avons pu mesurer ainsi en fonction de l'excitation J le retard entre la fin de l'impulsion d'excitation et l'apparition des premières gouttes qui pouvaient être détectées et qui correspondaient à environ 10^6 paires électron-trou. La fig. 11 représente la variation avec l'excitation de ce retard qui est évidemment égal à t_f. La puissance d'excitation, qui a été portée sur cette figure en unités arbitraires, est de l'ordre de 10 W pour J = 65.

Remarquons que t_f est trop petit pour pouvoir être mesuré avec notre appareillage lorsque J est supérieur à 40. Remarquons aussi que les retards que nous avons observés ne sont certainement pas perturbés par le temps de transit des gouttes dans la région n de la jonction utilisée. En effet, l'épaisseur W de cette région est voisine de 20 μ, de sorte que le temps mis par une goutte pour la traverser est de l'ordre de 6 nsec puisqu'il est égal à $W^2/4D$, où D est le coefficient de diffusion des gouttes qui vaut à peu près 150 $cm^2 x sec^{-1}$, comme nous le verrons dans un prochain paragraphe.

Cette expérience montre donc que le temps de formation des gouttes est très court. D'autre part, l'ordre de grandeur obtenu pour t_f semble être en accord avec l'hypothèse suivante : un exciton libre arrivant à la surface d'une goutte se condense dans cette goutte avec une probabilité voisine de 1. En effet, si on calcule dans ce modèle la vitesse de croissance R des gouttes, on peut en déduire une valeur de t_f qui est assez satisfaisante.

$$R = -\frac{dN}{dt} = \frac{N}{t_f} = \frac{4\Pi r^2 n_{ex} V_{ex}}{3}$$

où n_{ex} est la densité d'excitons créés et V_{ex} leur vitesse thermique. Dans ces expériences, n_{ex} est de l'ordre de $10^{15} cm^{-3}$ de sorte que t_f est approximativement égal à 30 nsec si on prend $r \sim 1$ μ, $N \sim 10^6$ et $V_{ex} \sim 8 \times 10^5$ cm x sec^{-1}.

3. Recombinaison radiative

Entre 10 et 70°K, le spectre de recombinaison radiative du Ge pur ne présente que des raies d'émission dues à l'annihilation radiative d'excitons libres avec émission de phonons LA, TO et TA. En-dessous de 10°K, de nouvelles raies d'émission apparaissent comme le montrent les figures 12 et 13 qui donnent des spectres de luminescence typiques obtenues à 4,2 et 1,7°K. Ces nouvelles raies qui sont ici appelées B_0, B_1 et B_2 sont respectivement situées à 709, 700,2 et 729,1 me V. Le pic d'émission A se trouvant à 713,6 m e V

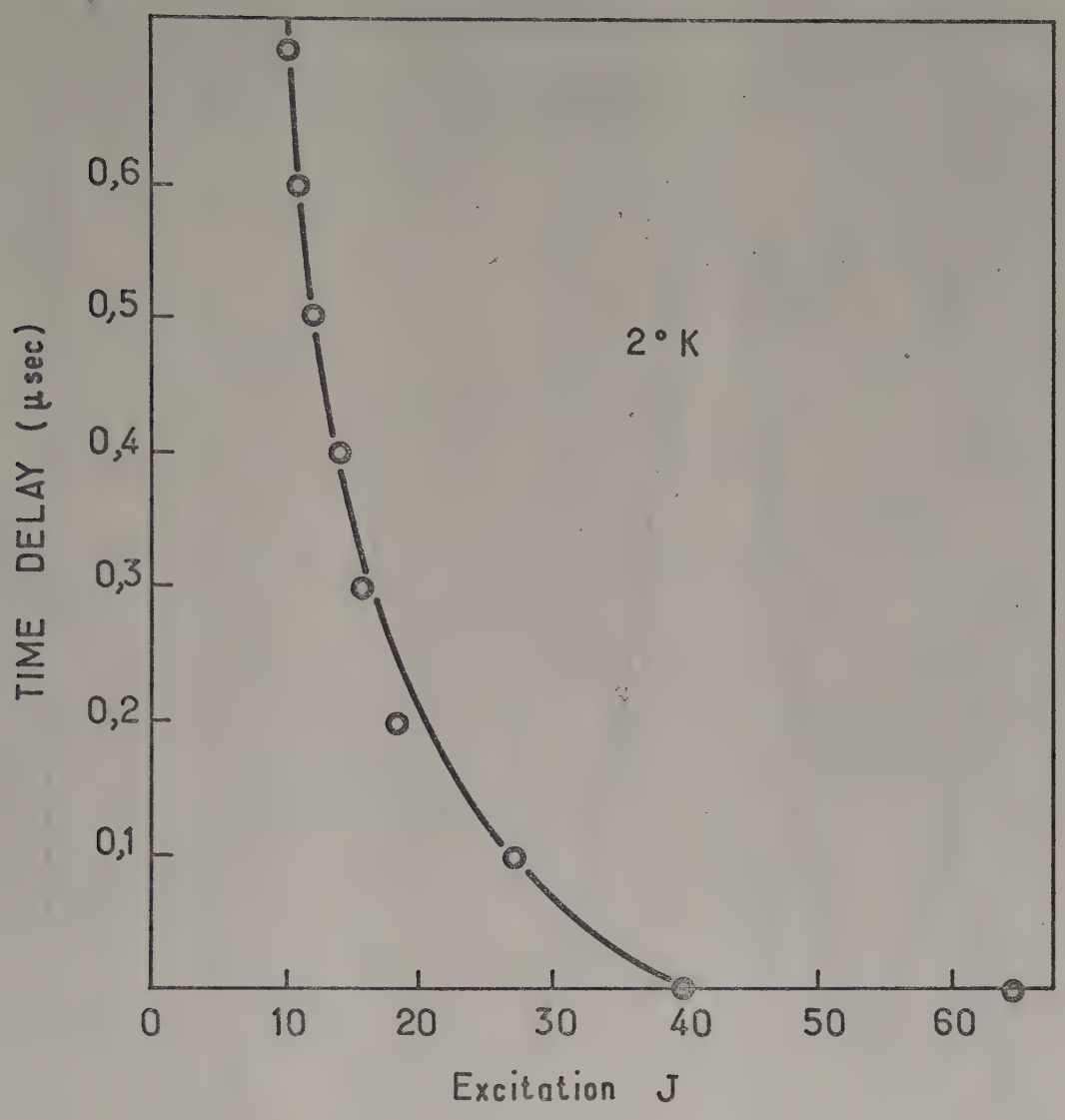


Fig.11. Variation de t_f en fonction de l'excitation J

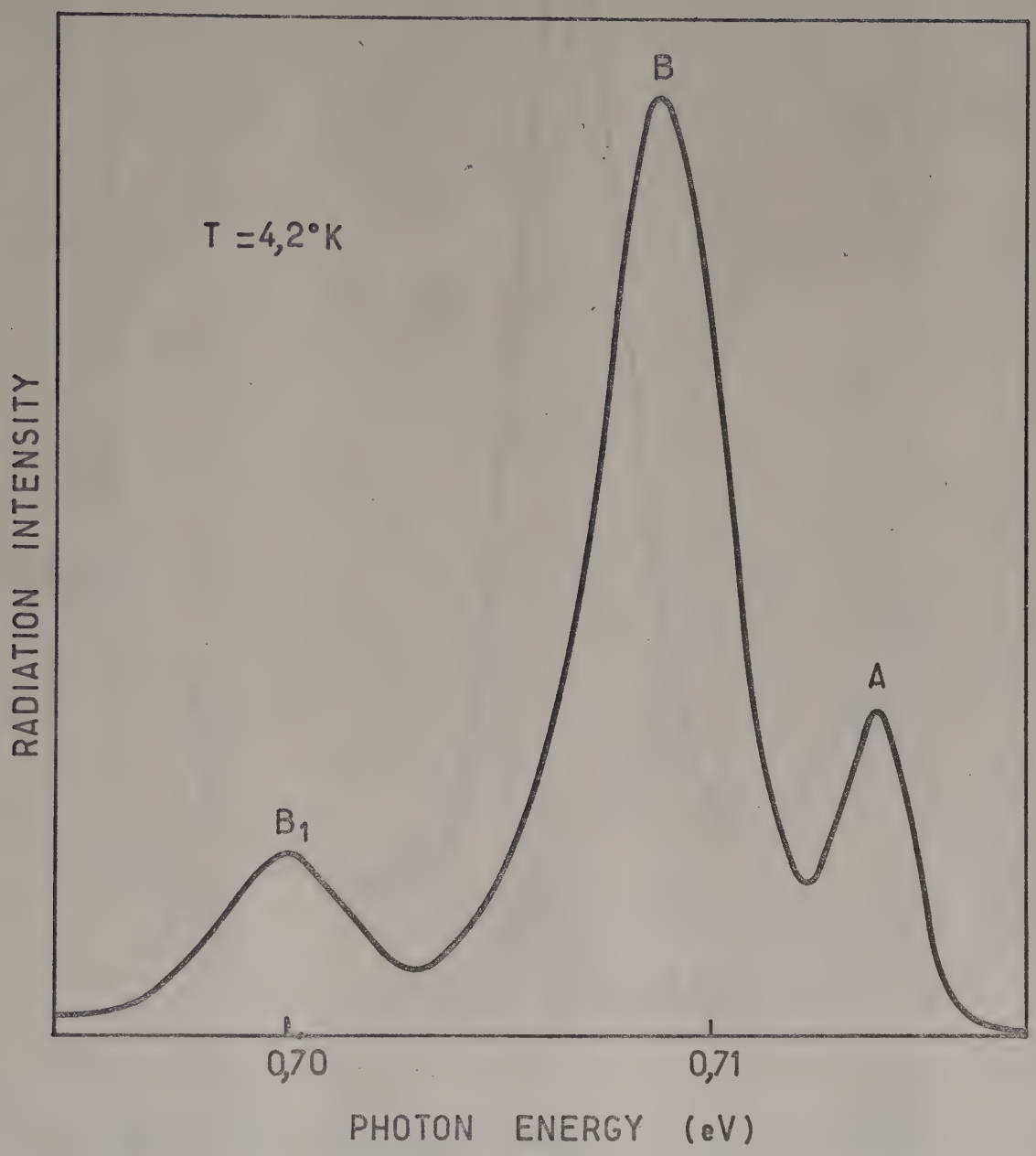


Fig_12_ Spectre d'émission du Ge à 4,2°K

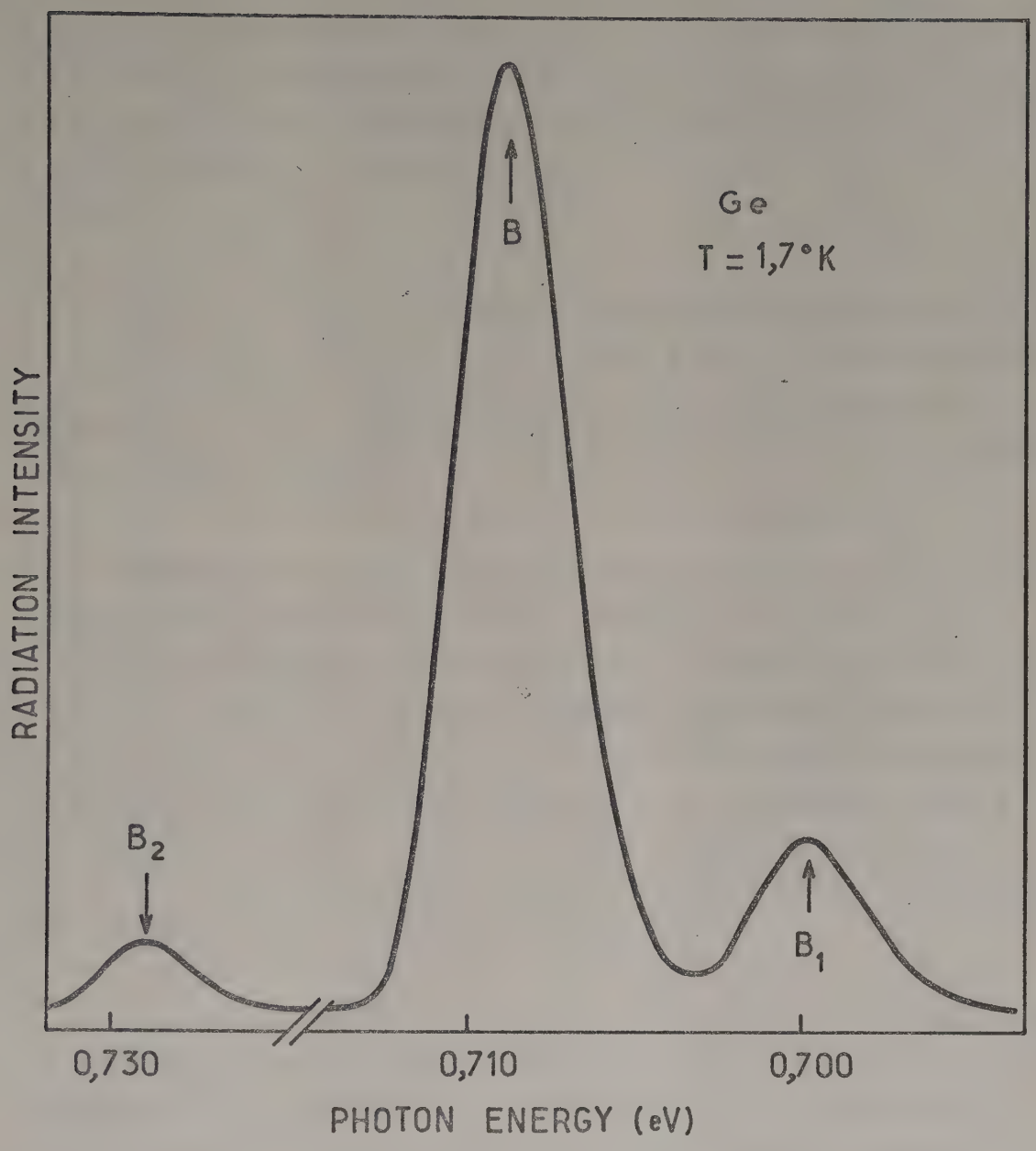


Fig. 13 - Spectre d'émission du Ge à 1,7 °K

correspund à l'annihilation radiative d'un exciton libre avec émission d'un phonon LA. Notons que B, B_1 et B_2 sont approximativement à 4,6 me V en-dessous des répliques LA, TO et TA de l'exciton libre. Il faut en outre remarquer que ces nouvelles raies sont d'autant plus intenses que la température est plus basse et aussi qu'elles sont nettement plus larges que celles qui sont dues aux excitons libres.

Ces nouveaux pics d'émission avaient déjà été observés en 1959 par Benoît à la Guillaume et Parodi (30), mais ils n'avaient pas reçu d'interprétation à l'époque. On peut aussi ajouter que des faits expérimentaux tout à fait analogues (31) ont aussi été obtenus dans le Si par Haynes en 1966.

L'apparition à basse température de ces raies d'émission situées à plus faible énergie que cellesde l'exciton libre est en fait la première manifestation expérimentale de l'existence d'un nouvel état lié dans le Ge et le Si. Haynes interpréta les résultats qu'il avait obtenus dans le Si à partir de l'annihilation radiative de molécules excitoniques. La même interprétation (32) fut envisagée en 1969 à propos du Ge mais, à peu près à la même époque, Pokrovskii et Svistunova proposaient (33) d'expliquer ces nouvelles raies par la recombinaison radiative de gouttes de paires électron-trou.

En fait, le modèle de la molécule excitonique est essentiellement fondé sur des arguments qualitatifs dont le plus important est certainement la cinétique de ces nouvelles raies de luminescence en fonction de l'excitation, mais il existe un désaccord entre nos données et celles de Pokrovskii (34) et al. Ceux-ci ont en effet observé que l'intensité de ces raies varie comme le cube de l'excitation J alors que la loi de variation que nous avons obtenue est en J^2. Cependant, dans de telles expériences, il faut particulièrement veiller à ce que l'excitation soit très homogène et, à notre avis, ces résultats posent des problèmes qui ne sont pas encore complètement résolus.

. Quoi qu'il en soit, il est maintenant clair que les gouttes de paires électron-trou existent dans le Ge à basse température et, pour plusieurs raisons, nous pensons que les nouvelles raies d'émission observées dans ce matériau sont dues à la recombinaison radiative de ces gouttes.

Tout d'abord, les calculs exposés dans le Chapitre II montrent qu'elles peuvent rayonner. Les formes de raie théorique et expérimentale de la raie avec phonon LA sont d'ailleurs en excellent accord comme l'ont montré Pokrovsky et al (34). D'autre part, l'expérience de diffusion de la lumière que nous avons exposée précédemment (27) prouve qu'il est facile de se placer dans une situation où la plupart des trous créés sont dans les gouttes alors que seules les nouvelles raies d'émission sont observées. Rappelons en outre que, dans une expérience de détection photovoltaïque réalisée dans des conditions où les gouttes existent, le spectre de la lumière émise par la face excitée de la jonction $n\text{-}p^+$ utilisée est tout à fait semblable à celui qui est représenté sur le fig. 13. Finalement, des spectres de recombinaison radiative relevés dans une vaste gamme de température et d'excitation n'ont pas permis d'observer d'autres raies que celles qui sont données sur les figures 12 et 13. Puisque le spectre de luminescence des molécules excitoniques doit certainement être différent de celui des gouttes, nous n'avons par conséquent aucune preuve de l'existence éventuelle de ce complexe dans le Ge.

4. Durées de vie des gouttes

4a. Détermination des durées de vie radiative et non-radiative

Nous avons tout d'abord directement mesuré la durée de vie totale τ_t^G des gouttes à 1,7°K à partir de la décroissance exponentielle en fonction du temps du signal lumineux émis par un échantillon de Ge intrinsèque excité par un laser GaAs fonctionnant en impulsions. La constante de temps caractérisant cette décroissance exponentielle donne immédiatement τ_t^G qui est de l'ordre de 40 µsec à cette température.

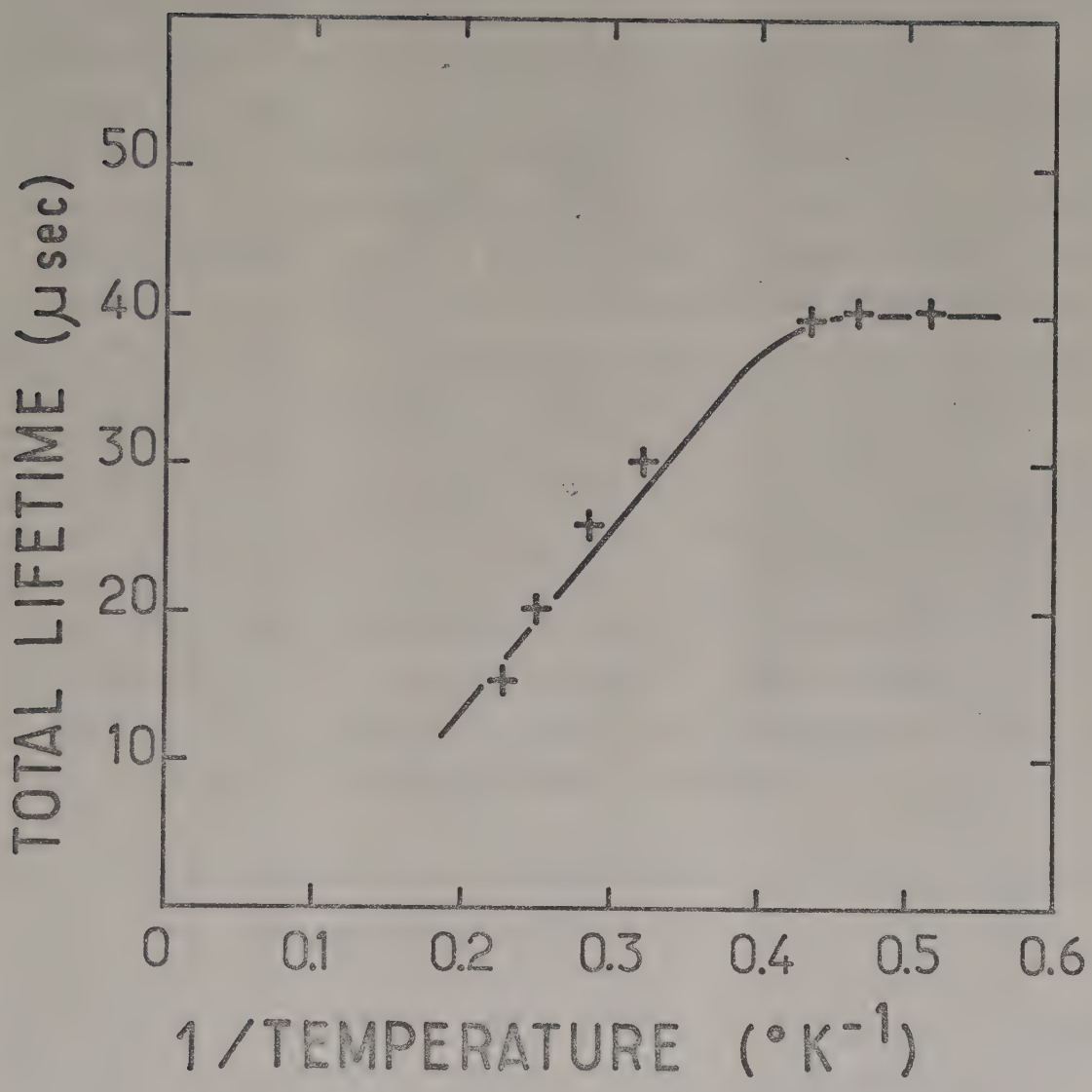


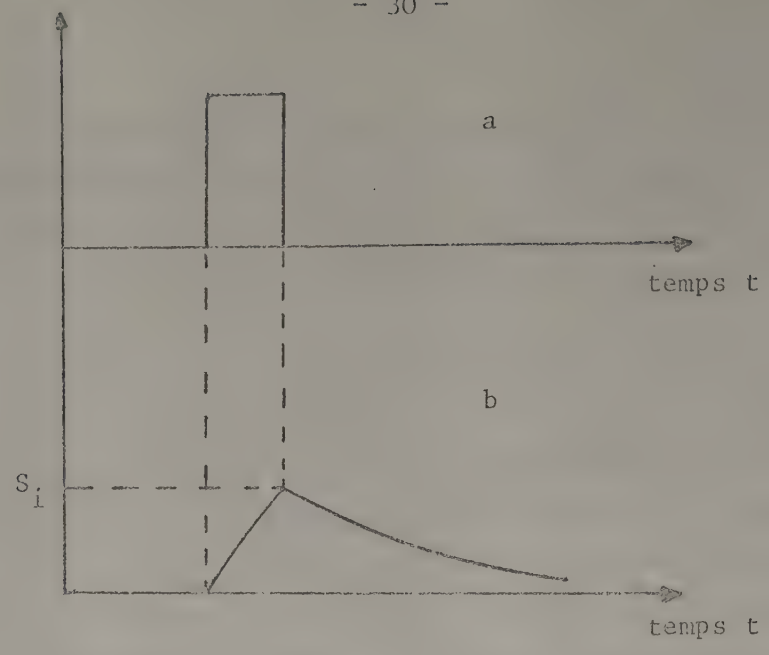
Fig. 14 - Durée de vie totale des gouttes en fonction de 1/T.

Si on réalise une expérience analogue au voisinage de 20°K, c'est-à-dire à une température où on n'observe que la luminescence des excitons libres, on obtient alors la durée de vie totale τ_t^{ex} des excitons qui est à peu près égale à 5 µsec.

Par ailleurs, nous avons aussi mesuré le rendement radiatif des gouttes η^G à 1,7°K en comparant les signaux lumineux émis, dans les mêmes conditions d'excitation et à la même température, par un échantillon de Ge et un échantillon de GaSb dont le rendement avait été déterminé par Lavallard (35). Nous avons ainsi trouvé que η^G est de l'ordre de 50 %, si bien que les durées de vie radiative τ_R^G et non-radiative τ_{NR}^G des gouttes sont toutes les deux approximativement égales à 80 µsec. Dans le cas des gouttes, nous pensons que cette durée de vie non-radiative correspond à un effet Auger dans lequel un électron et un trou se recombinent en donnant leur énergie de recombinaison, qui est voisine de celle de la bande interdite, à un second électron. Un tel processus est assez vraisemblable car, comme nous le verrons dans un prochain paragraphe, la densité de porteurs dans une goutte est élevée ($\sim 2 \times 10^{17} cm^{-3}$). Dans le cas des excitons, le rendement radiatif est assez faible ($\sim$ 0,3 %), et τ_t^{ex} est pratiquement égal à leur durée de vie non-radiative τ_{NR}^{ex}. Les processus régissant cette durée de vie non-radiative ne sont pas connus, mais il est possible qu'ils soient liés à la présence de centres recombinants profonds.

4b. Influence de la température sur la durée de vie totale des gouttes

En utilisant la même méthode que dans la section précédente, nous avons mesuré (36) la durée de vie totale des gouttes entre 1,95 et 4,35°K. Les résultats de ces expériences sont donnés sur la fig. 14. D'autre part, dans cette gamme de température, nous n'avons observé aucune variation du signal initial (fig. 15) émis par les gouttes juste à la fin de l'impulsion d'excitation dont la largeur est, dans cette expérience, égale à 1 µsec.



a - Impulsion d'excitation

b - Signal émis par les gouttes en fonction du temps (S_i est le signal initial)

Figure 15

Etant donné les niveaux d'excitation auxquels nous travaillons, le temps de formation des gouttes est nettement inférieur à 1 µsec, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2 de ce chapitre. En outre, la durée de vie totale est toujours beaucoup plus grande que la largeur de l'impulsion d'excitation. Par conséquent, à la fin de cette impulsion, il n'y a eu que très peu de recombinaison, et on peut alors considérer que le signal initial est émis par un nombre à peu près constant de paires électron-trou condensées dans les gouttes. Ce signal est proportionnel à leur probabilité de recombinaison radiative et donc à ρn_C comme le montre la relation (25) du chapitre II. On peut, par conséquent, déduire de cette expérience que ρn_C n'est pas appréciablement modifié entre 1,95 et 4,35°K.

Lorsque la température est comprise entre ces deux valeurs, la durée de vie radiative des gouttes est donc constante de sorte qu'il est aussi possible d'obtenir la variation de la durée de vie totale τ_t^C des gouttes avec T en mesurant l'intensité totale du spectre d'émission des gouttes en fonction de T dans les mêmes conditions

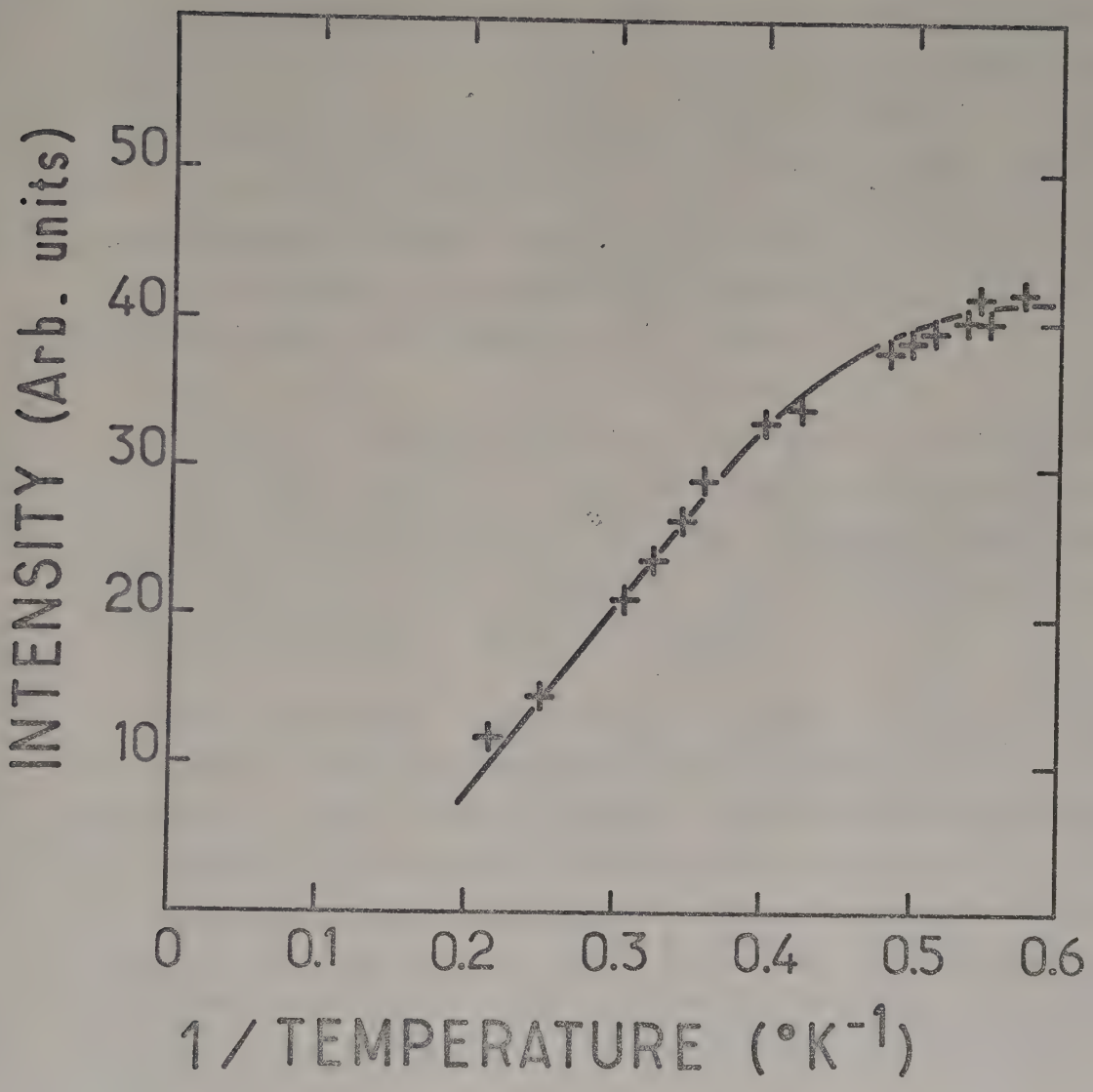


Fig. 16 - Intensité du signal émis par les gouttes en fonction de 1/T.

d'excitation. Les résultats de cette étude sont donnés sur la fig. 16 pour T compris entre 1,75 et 4,65°K. Compte tenu de la précision de notre mesure directe de τ_t^G, on peut admettre que l'accord entre les données fournies par les deux méthodes que nous venons de présenter est tout à fait satisfaisant.

La variation de τ_t^G avec la température peut être interprétée en tenant compte de deux mécanismes de recombinaison de nature assez différente. On doit évidemment tout d'abord considérer la recombinaison à l'intérieur du volume de la goutte qui se traduit par une durée de vie voisine de 40 µsec. Le second processus que nous avons envisagé correspond à une évaporation d'excitons libres à la surface des gouttes. Cette évaporation doit évidemment être d'autant plus importante que la température est élevée.

D'après les données expérimentales représentées sur les figures 14 et 16, les contributions de ces deux mécanismes de recombinaison à la durée de vie totale des gouttes sont pratiquement égales aux environs de 3°K, et il est d'ailleurs possible de faire un calcul simple montrant que ceci semble raisonnable.

Nous verrons dans le paragraphe 7 de ce Chapitre que les gouttes ont un coefficient de diffusion important de sorte que, dans nos expériences, on peut admettre qu'elles ont diffusé dans des régions où la densité d'excitons est très faible et inférieure à n_s.
Par conséquent, on peut négliger ici le flux d'excitons de la phase gazeuse vers les gouttes et, dans ce cas, l'égalité des contributions à la durée de vie totale des gouttes des deux précédents mécanismes de recombinaison se traduit par la relation suivante pour une goutte de rayon r :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{n_c}{\tau_t^G} = AT^2 4\pi r^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)$$

où A est la constante de Richardson-Dushman et ϕ le travail de sortie des porteurs de la goutte qui est, comme nous le verrons un peu plus loin, de l'ordre de 2,8 me V. Comme $n_c \sim 2 \times 10^{17} cm^{-3}$, l'équation

précédente est satisfaite pour $T = 3°K$ si $r \sim 2\,\mu$, de sorte que nos hypothèses semblent être vraisemblables puisque cette valeur de r est en bon accord avec celle que nous avons trouvée au paragraphe 1a de ce Chapitre.

5. Détermination de la densité critique dans les gouttes

Nous allons maintenant présenter les méthodes que nous avons utilisées pour mesurer la densité critique dans le Ge. En outre, nous décrirons très rapidement différentes expériences réalisées par d'autres auteurs et permettant aussi de déterminer ce paramètre.

5a. Intensité de la raie avec phonon TA

La fig. 17 représente les raies de recombinaison radiative des gouttes à 2°K avec émission de phonons TA et LA. Le rapport I_{TA}/I_{LA} des intensités intégrées de ces deux raies est égal à 0,065. Ce même rapport a été mesuré à 20°K par Benoît à la Guillaume et Parodi (37) pour l'exciton libre où il est alors égal à 0,055.

D'autre part, si nous supposons que $|M_e + M_t|^2$ est de l'ordre de M_{ez}^2, la relation (21) du Chapitre II donne :

$$n_c = \left[\frac{mkT}{5{,}5\hbar^2}\right]^{3/2} \left[\frac{I_{TA}}{I_{LA}}\right]_g \left[\frac{I_{LA}}{I_{TA}}\right]_{ex}$$

Il est donc possible de déterminer n_c à partir de cette expression en utilisant les valeurs expérimentales du rapport I_{TA}/I_{LA} que nous venons de donner. Par cette méthode, on trouve que la densité critique est à peu près égale à $1{,}8 \times 10^{17}\,cm^{-3}$.

5b. Forme de la raie avec phonon TA

La fig. 17 montre que la raie d'émission des gouttes avec phonon TA n'a pas la même forme que celle qui correspond à un processus de recombinaison faisant intervenir un phonon LA. En particulier, les largeurs à mi-hauteur des raies avec phonons TA et LA sont

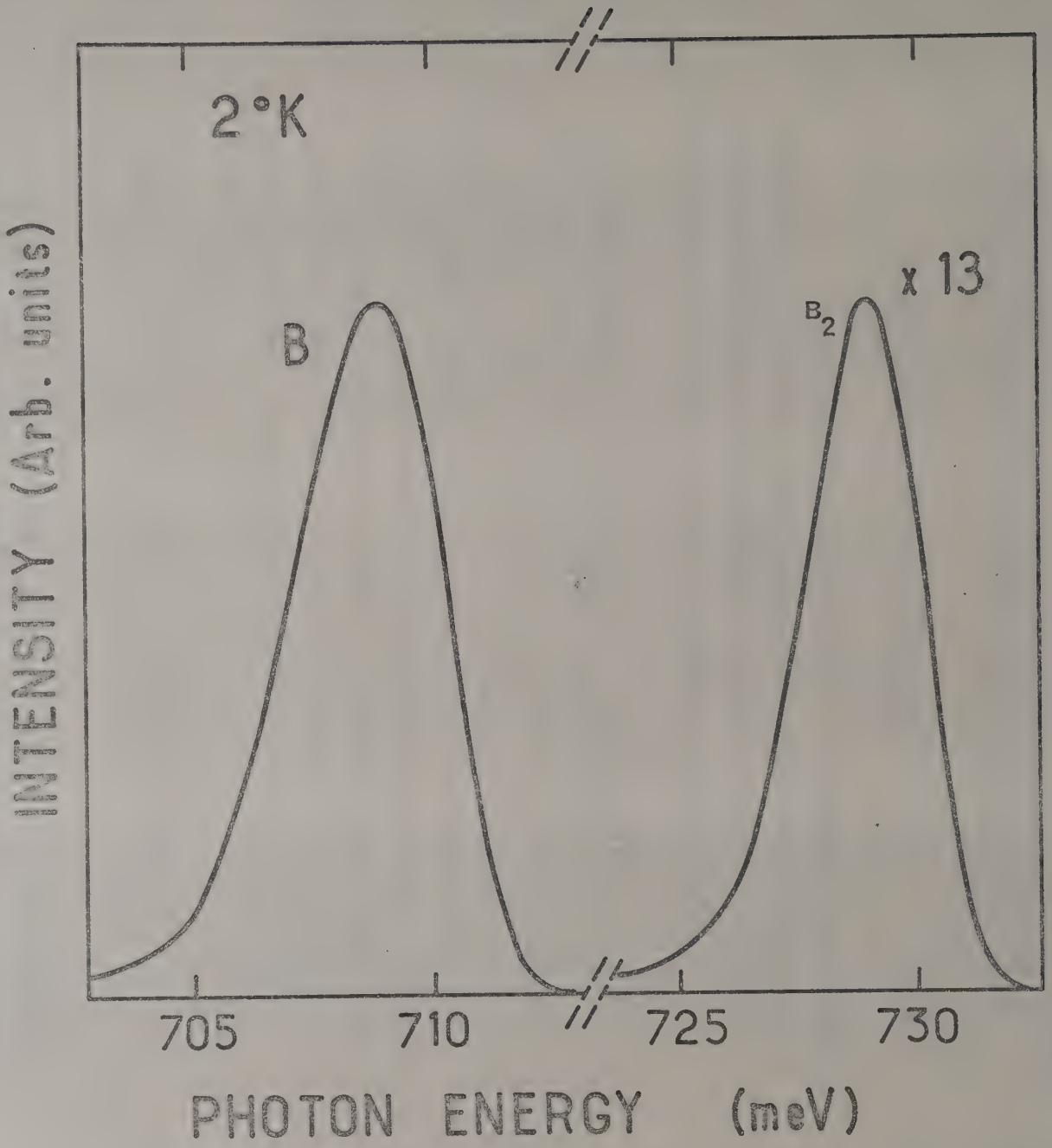

2°K
B
B2
x 13
INTENSITY (Arb. units)
705
710
725
730
PHOTON ENERGY (meV)

Fig.17

respectivement égales à 2,85 et 3,7 me.V.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre II, il est possible de calculer la forme de la raie de recombinaison des gouttes avec émission d'un phonon TA. Cette forme de raie est donnée par la relation (23) et, comme le montre la fig. 18, nous trouvons un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux pour $E_F^e = 2,1$ me V et $E_F^t = 3,7$ me V , c'est-à-dire pour $n_c \sim 1,8 \times 10^{17} cm^{-3}$.

5c. Forme de la raie avec phonon LA

Nous allons maintenant étudier un peu plus précisément la raie de recombinaison des gouttes avec phonon LA car celle-ci permet de déterminer non seulement la densité critique, mais aussi la valeur du minimum de l'énergie moyenne par paire $\langle E_n \rangle_m$.

Tout d'abord, nous avons vu que la forme de cette raie I(hν) peut être calculée à T = 0 en utilisant la formule (15) du Chapitre II. La fig. 19 donne les résultats (34) ainsi obtenus par Pokrovsky et al en supposant que la densité critique est de l'ordre de $2,6 \times 10^{17} cm^{-3}$, et on peut donc constater que les résultats théoriques et expérimentaux sont en bon accord pour cette valeur de n_c. D'autre part, il est aussi possible de calculer cette forme de raie à température finie. Si E_e et E_t sont les énergies des électrons et des trous dans les bandes de conduction et de valence, I(hν) s'écrit alors :

$$I(h\nu) \alpha \int_0^\infty \int_0^\infty n(E_e) n(E_t) f(E_e) f(E_t) \delta\left[h\nu - E_g' - E_e - E_t + \hbar\omega\right] dE_e dE_t$$

où $n(E_e)$, $n(E_t)$, $f(E_e)$ et $f(E_t)$ sont respectivement les densités d'état dans les bandes de conduction et de valence et les fonctions de distribution de Fermi des électrons et de trous dans ces mêmes bandes.

Nous avons fait ce calcul à 2°K pour une concentration de porteurs dans les gouttes égale, dans ce cas aussi, à $2,6 \times 10^{17} cm^{-3}$. Les résultats que nous avons obtenus sont donnés sur la fig. 19, et on peut constater que les résultats théoriques et expérimentaux sont aussi en bon accord pour cette valeur de n_c. A température finie, il apparaît une queue haute énergie mais, en fait, la forme théorique de la raie étudiée est pratiquement la même à 2°K et à température nulle pour $n_c = 2,6 \times 10^{17} cm^{-3}$. Ceci n'est pas étonnant car, à densité constante, les niveaux de Fermi des électrons et des trous varient vraiment très peu dans cette gamme de température.

Comme le point A (fig. 19) donne évidemment la position des niveaux de Fermi des électrons et des trous à T = 0, on peut donc admettre que ce point donne aussi leur position à 2°K. Celle-ci est par conséquent facile à déterminer expérimentalement puisqu'il suffit pratiquement, comme le montre la fig. 19, de prolonger la partie linéaire du flanc haute énergie de la raie expérimentale jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies. Par ailleurs, si nous appelons E_A et E_B les énergies correspondant au point A et au maximum de la raie de recombinaison des excitons libres avec émission d'un phonon LA, on trouve que

$\phi = E_B - E_A = 713,6 - 711,2 = 2,4$ me V

et

$\phi' = \phi + R^* = 6$ me V

Remarquons que ϕ et ϕ' sont respectivement les travaux de sortie des porteurs d'une goutte sous forme d'excitons libres et de paires électron-trou libres. Notons en outre que ϕ a aussi été déterminé par Pokrovskii et Svistunova (38) qui ont utilisé la méthode suivante.

Si on écrit que le flux d'excitons provenant de la phase gazeuse est égal à la recombinaison dans une goutte plus l'évaporation d'excitons à la surface de cette goutte, il vient alors :

$$4\pi r^2 n_{ex} \frac{\bar{v}_{ex}}{3} = 4\pi r^2 AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{n_c}{\tau_t G}$$

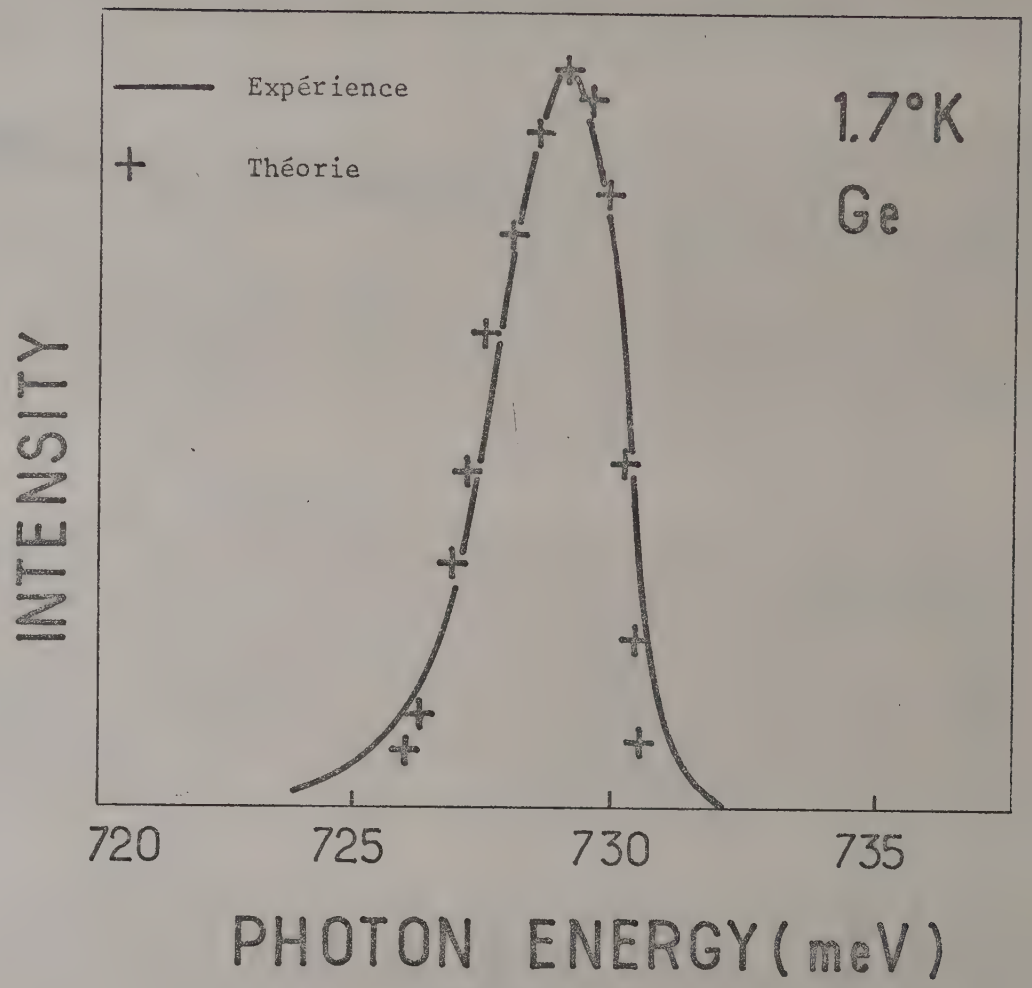

Expérience
Théorie
1.7°K
Ge
INTENSITY
720
725
730
735
PHOTON ENERGY (meV)

Fig.18

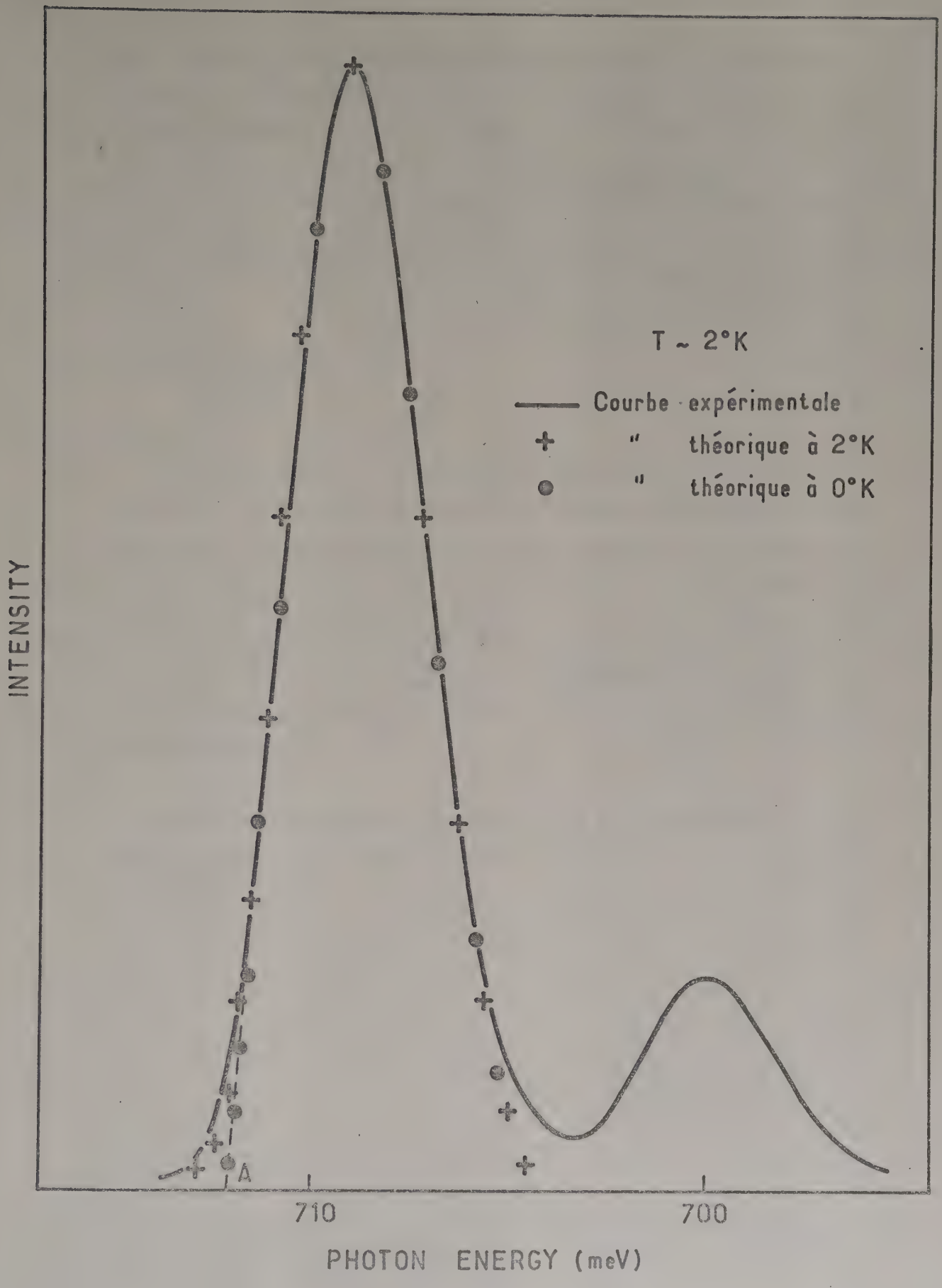


Fig. 19 - Forme de la raie B

où A, n_{ex} et v_{ex} sont respectivement la constante de Richardson-Dushman, la concentration d'excitons dans la phase gazeuse et leur vitesse thermique.

Si g est le taux de création des excitons et τ_t^{ex} leur durée de vie totale, et si nous nous plaçons dans des conditions où les gouttes commencent à se former, on peut alors écrire la relation suivante :

$$g = \frac{3AT^2 \exp(-\phi/kT)}{V_{ex}\,\tau_t^{ex}}$$

Pour déterminer ϕ , Pokrovskii et Svistunova ont tracé la courbe g/T^2 en fonction de 1/T en prenant pour T la température où les raies de recombinaison des excitons et des gouttes sont égales. Ceci est justifié car il suffit de faire varier T de quelques centièmes de degré pour faire disparaître la raie de gouttes. En fait, le résultat qu'ils ont obtenu, c'est-à-dire $\phi \sim 2{,}7$ me V , n'est pas tout à fait juste car il faut tracer la courbe $g/T^{3/2}$ en fonction de 1/T puisque V_{ex} est proportionnel à $T^{1/2}$. Dans ce cas, on trouve alors $\phi \sim 2{,}8$ me V.

Considérons maintenant un plasma formé de N paires électron-trou dans un volume V. Son énergie totale E s'écrit :

$E = N\, f(\frac{N}{V}) = N\, f(n)$

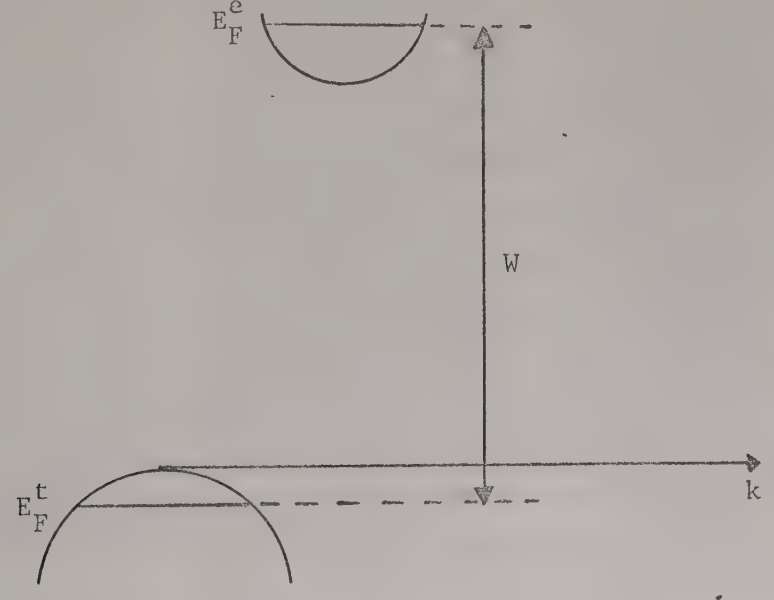


Figure 20

Si nous enlevons une paire électron-trou à ce système (fig. 20), la variation d'énergie correspondante est :

$$W = \frac{dE}{dN} = f\left(\frac{N}{V}\right) + N \frac{df\left(\frac{N}{V}\right)}{dN}$$

Dans une goutte, l'énergie moyenne par paire E/N, qui est par définition minimale, est telle que

$\frac{d(E/N)}{dn} = V \frac{df(N/V)}{dN} = 0$. Dans ce cas, on trouve alors $W = f(N/V) = \langle E_n \rangle_m$

et il est donc clair que $\langle E_n \rangle_m$ est donné expérimentalement par la position du point A (fig. 19). Notons finalement qu'on obtient ainsi $\langle E_n \rangle_m - E_g = -R^* - \phi\omega - 6me\ V$.

Nous avons d'autre part constaté que la position et la largeur à mi-hauteur de la raie de recombinaison des gouttes avec émission d'un phonon LA ne dépendent pas sensiblement de T pour des températures comprises entre 1,75°K et 4,2°K. De ces données, on peut facilement déduire que la densité critique varie assez peu avec la température jusqu'au moins 4,2°K. Notons que ceci est en accord avec les résultats du paragraphe 4b où nous avons vu que le signal initial émis par les gouttes juste à la fin de l'impulsion d'excitation ne dépend pas de la température entre 1,95 et 4,35°K.

Il est en fait vraisemblable que la variation de la densité critique avec T ne soit importante qu'au voisinage de la température critique T_c. Handel et Kittel (39) ont calculé T_c et la valeur de la densité critique à cette température en supposant que la formation des gouttes est due à des interactions de Van der Waals entre excitons libres. Ils trouvent ainsi $n_c = 7 \times 10^{15} cm^{-3}$ pour une température critique égale à 5°K, mais il semble que ces valeurs soient un peu faibles. Bien que ces deux paramètres n'aient pas encore été étudiés expérimentalement avec soin, on peut quand même dire que la température critique se situe plutôt au voisinage de 8°K et aussi que la valeur de n_c à cette température est probablement de l'ordre de quelques $10^{16} cm^{-3}$.

5d. Fréquence plasma dans les gouttes

En étudiant l'absorption dans l'infra-rouge lointain d'un échantillon de Ge pur excité à 2°K par une lampe à incandescence, Vavilov et al. (40) ont pu déterminer la fréquence plasma dans les gouttes. Ils ont en effet observé une résonance dans l'absorption infra-rouge des gouttes à une énergie $\hbar\omega_o \sim 8$ me V telle que $\omega_o = \omega_p/\sqrt{3}$ car ces gouttes ont évidemment des dimensions beaucoup plus petites que la longueur d'onde des photons absorbés. D'autre part, ω_p s'écrit comme suit :

$$\omega_p = \left[\frac{4\pi e^2 n_c}{\varepsilon\mu}\right]^{1/2}$$

où $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_t}$

Les résultats obtenus par Vavilov et al. permettent par conséquent d'obtenir n_c qui est, dans ce cas, égal à $2 \times 10^{17} cm^{-3}$. Remarquons en outre que ces auteurs ont aussi pu déduire de leurs résultats le rayon moyen des gouttes. Ils ont trouvé que r est voisin de 1 μ, et on peut noter que cette valeur est en très bon accord avec celle que nous avons déterminée.

5é. Conductivité électrique

Des expériences de photoconductivité à basse température ont permis à Asnin et Rogachev (41) de montrer que la conductivité d'un échantillon de Ge pur augmente brutalement quand la densité n de paires électron-trou injectées devient supérieure à $2 \times 10^{16} cm^{-3}$. Si on considère que le système étudié est composé d'un gaz isolant d'excitons libres et d'une phase condensée fortement conductrice, le calcul de la conductivité correspondante est alors un problème typique de percolation. On sait (42) que dans ce cas une augmentation rapide de la conductivité doit se produire lorsque le volume occupé par les gouttes devient plus grand que 0,15 fois le volume total, tout au moins en première approximation. Ceci correspond à $0,15\ n_c \sim 2 \times 10^{16} cm^{-3}$ de sorte que n_c est alors égal à $1,35 \times 10^{17} cm^{-3}$.

Les résultats que nous venons d'exposer montrent par conséquent que la densité critique est égale à $(1,95 \pm 0,65) \times 10^{17} cm^{-3}$ dans le Ge pur lorsqu'on se place à une température nettement plus basse que la température critique T_c. Selon les méthodes utilisées, la précision sur n_c est actuellement limitée soit par celle des expériences, soit par l'absence d'une théorie plus sophistiquée qui permettrait de déduire des résultats expérimentaux une meilleure valeur de n_c que celles qui ont été obtenues jusqu'à présent.

On peut remarquer que les valeurs théoriques et expérimentales de n_c sont en bon accord. En effet, dans le Ge, Nozières et Combescot (18) ont trouvé $n_c \sim 2 \times 10^{17} cm^{-3}$, et la théorie de Brinkman, Rice, Anderson et Chui (43) donne $n_c \sim 1,8 \times 10^{17} cm^{-3}$.

D'autre part, nous avons montré dans le Chapitre II que le rapport des durées de vie radiative des excitons libres et des gouttes est donné par

$$\frac{\tau_R^{ex}}{\tau_R^G} = \frac{\rho n_c}{\left| \phi_{ex}(\vec{r}=o) \right|^2}$$

Comme n_c et $\left| \phi_{ex}(\vec{r}=o) \right|^2$ sont connus, nous avons mesuré τ_R^{ex}/τ_R^G pour essayer de déterminer l'éventuelle importance du facteur de renforcement ρ dans le Ge. C'est pourquoi nous avons étudié, dans les mêmes conditions d'excitation, le rapport des signaux lumineux intégrés qui sont obtenus quand l'échantillon utilisé se réchauffe et passe de 1,7 à 20°K. Comme à 1,7 et à 20°K on n'observe que des raies qui sont respectivement dues à la recombinaison radiative des gouttes et des excitons libres, cette expérience nous donne facilement le rapport τ_R^{ex}/τ_R^G puisque les durées de vie totale τ_t^G et τ_t^{ex} sont connues.

En effet, si S_G et S_{ex} sont les signaux intégrés correspondant respectivement aux gouttes et aux excitons libres, on sait que

$$\frac{S_G}{S_{ex}} = \frac{\tau_t^G}{\tau_R^G} \times \frac{\tau_R^{ex}}{\tau_t^{ex}}$$

Comme $S_G/S_{ex} \sim 130$, on trouve alors :

$$\frac{\tau_R^{ex}}{\tau_R^G} = \frac{\tau_t^{ex}}{\tau_t^G} \times 130 \sim 16$$

Par ailleurs, nous savons que a_o est égal à $e^2/2\varepsilon R^*$ de sorte que $a_o = 130$ Å si nous prenons pour R^* sa valeur expérimentale (19). $|\phi_{ex}(\vec{r}=o)|^2$ est par conséquent de l'ordre de $1,5 \times 10^{17} cm^{-3}$ et on obtient alors $\rho \sim 12$. Il semble donc qu'il soit raisonnable d'introduire un coefficient de renforcement ρ dû aux corrélations électron-trou. Remarquons finalement que, dans le cas de l'annihilation de positrons dans les métaux (24), ρ est compris entre 13 pour $r_s=2$ et 100 pour $r_s=5$. Dans une goutte, r_s est de l'ordre de 1 et la valeur de ρ que nous avons obtenue ci-dessus ne semble pas être invraisemblable.

6. Variation de n_c avec une pression uniaxiale

Comme la théorie exposée dans le Chapitre II a permis de mettre en évidence l'influence d'une structure de bande à plusieurs vallées sur n_c et $\langle E_n \rangle_m - E_g$, il est donc intéressant d'étudier l'effet d'une pression uniaxiale sur les gouttes dans un matériau tel que le Ge puisque sa structure de bande peut être ainsi modifiée de façon appréciable.

Nous avons tout d'abord étudié (36) l'effet d'une pression uniaxiale sur le signal initial émis à 2°K par les gouttes juste à la fin de l'impulsion d'excitation provenant d'un laser GaAs. Comme la durée de vie totale est toujours nettement plus grande que la largeur de cette impulsion qui est égale à 1 µsec, nous nous trouvons dans les mêmes conditions que dans le paragraphe 4b. et le signal initial est donc, ici aussi, proportionnel à ρn_c.

La fig. 21, qui représente la variation du signal initial en fonction de la pression appliquée, décrit par conséquent l'effet

d'une contrainte uniaxiale sur ρn_c. Considérons tout d'abord le cas d'une pression P exercée dans la direction <100>. Nous pouvons justifier qualitativement la variation de ρn_c avec P à partir des considérations théoriques exposées dans le Chapitre II. En effet, nous sommes dans une situation où les bandes de valence sont dédoublées en $\vec{k} = 0$, et on sait que cette levée de dégénérescence s'accompagne d'une diminution (14),(16) de la masse effective m_t dans la bande de valence. Dans ces conditions, la théorie montre bien que n_c et d'ailleurs aussi $\langle E_n \rangle_m - E_g$ doivent diminuer. Pour des pressions appliquées parallèlement à la direction <111>, nous passons progressivement d'une situation (à P = 0) où les quatre bandes de conduction sont équivalentes à une situation tout à fait différente où l'une d'entre elles est à plus basse énergie que les trois autres. Pour des contraintes suffisamment élevées, nous pouvons donc considérer que nous sommes dans un cas où la structure de bande ne comporte qu'une seule bande de conduction, et la théorie montre que n_c doit effectivement diminuer de manière importante. Cet effet s'ajoute évidemment à celui d'une pression uniaxiale sur la masse effective des trous. Remarquons que, pour des efforts s'exerçant suivant l'axe <110>, nous nous trouvons dans une situation intermédiaire comme le montrent les résultats expérimentaux représentés sur la fig. 21. Il faut aussi noter que la décroissance de n_c avec P est en fait plus importante que celle de ρn_c. En effet, nous avons déterminé l'effet d'une pression uniaxiale sur ρn_c (fig. 21) mais quand P croît, n_c diminue et, par analogie avec l'annihilation de positrons dans les métaux (24), ρ doit augmenter.

D'autre part, nous avons étudié la variation avec la pression du spectre de recombinaison radiative des gouttes à 2°K environ. La fig. 22 montre que, pour des pressions relativement élevées, le maximum de la raie de recombinaison des gouttes avec émission d'un phonon LA se déplace vers les basses énergies quand P croît. Ce déplacement est à peu près semblable à celui de l'exciton (15) et traduit en fait la variation de la bande interdite avec la pression. On peut aussi voir sur le fig. 22 que, pour des valeurs de P plus petites, le comportement de la raie étudiée est par contre nettement différent de celui de la bande interdite puisqu'elle ne se déplace pas vers les

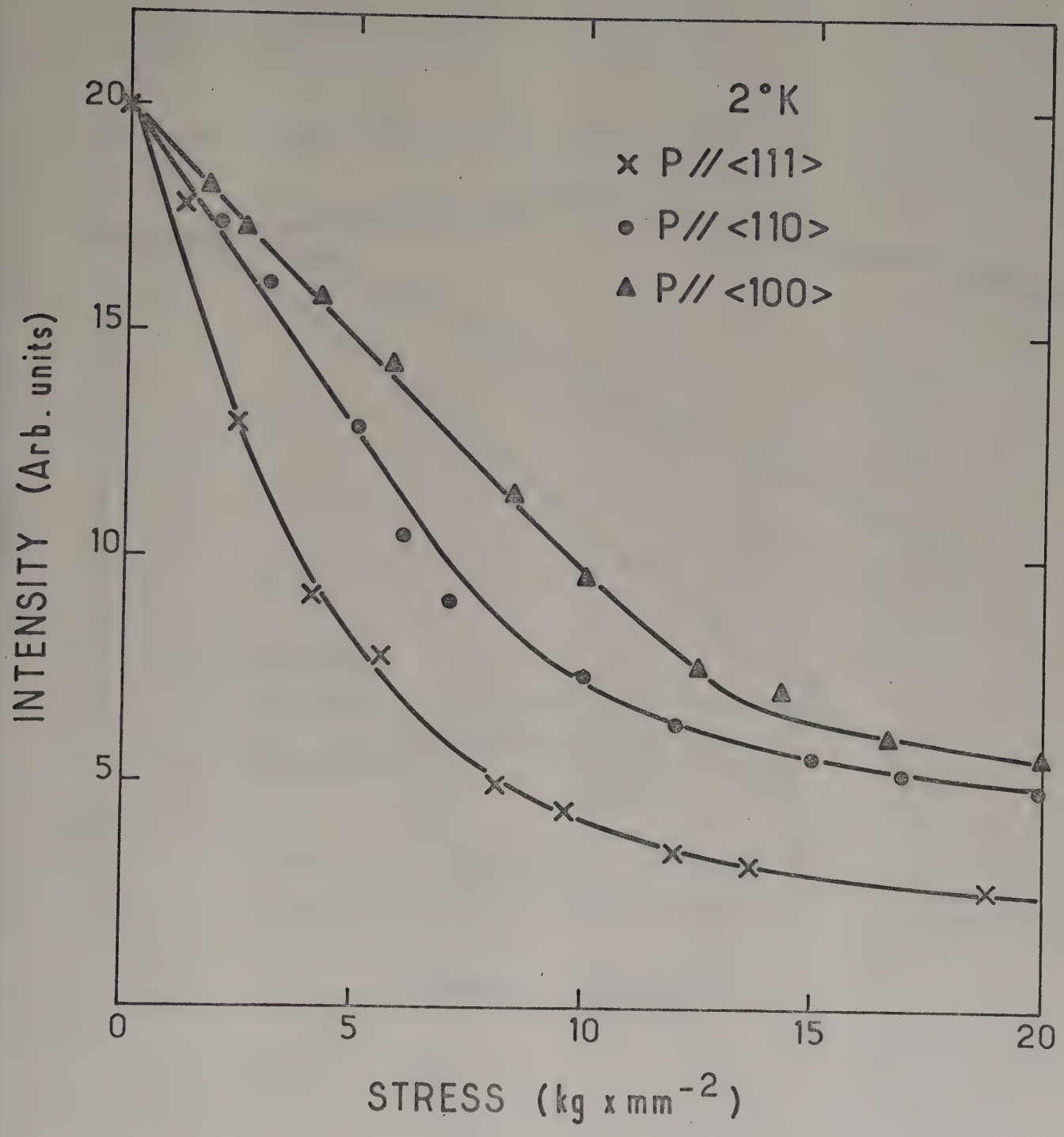

2°K
× P // <111>
• P // <110>
▲ P // <100>
INTENSITY (Arb. units)
STRESS (kg x mm⁻²)
0
5
10
15
20

Fig. 21

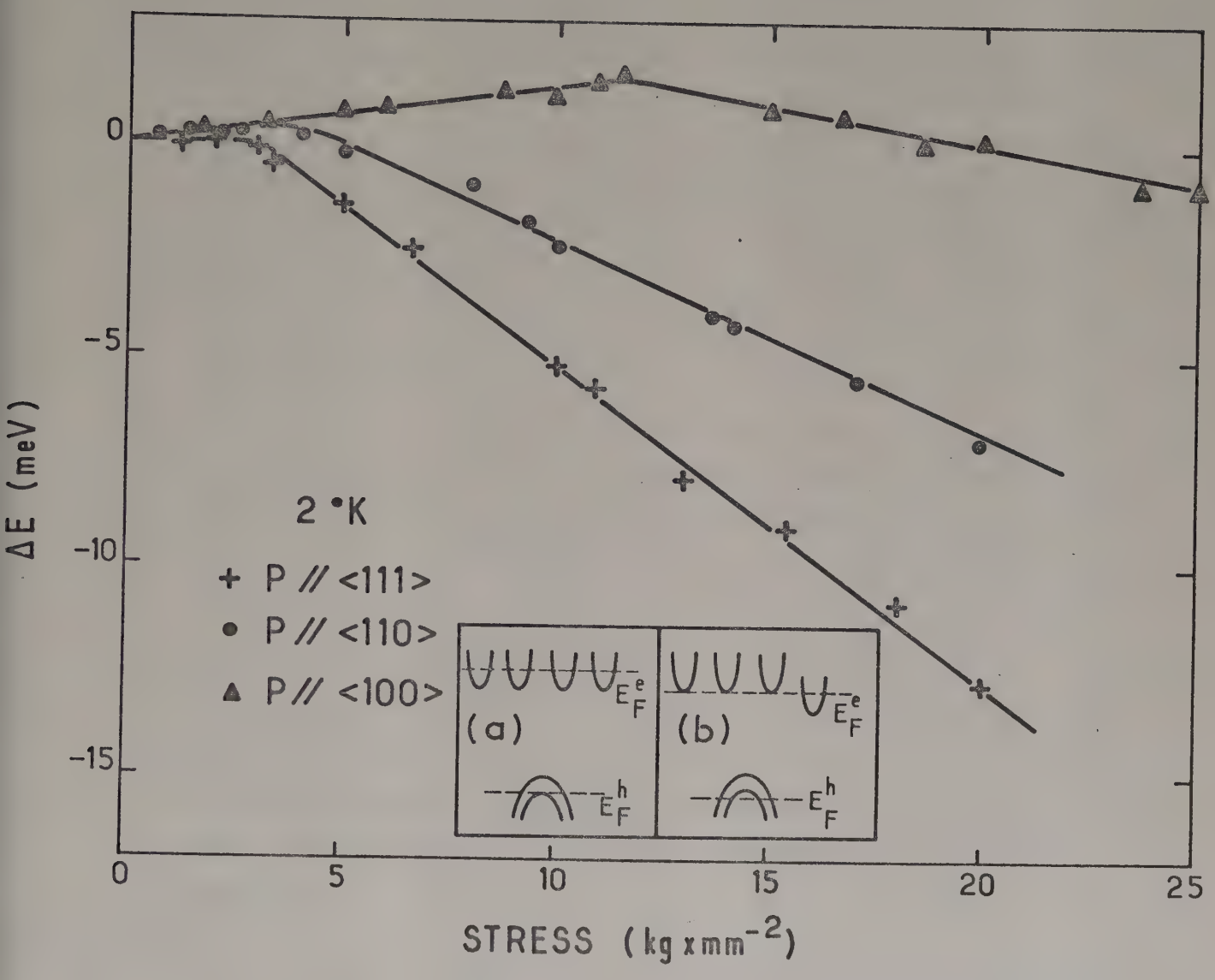


Fig. 22 - Déplacement du maximum de la raie B avec la pression

faibles énergies. Cet effet provient d'une compétition entre la diminution de la bande interdite avec la pression et la réduction de l'énergie de liaison des gouttes. Remarquons que cette réduction de l'énergie de liaison $\langle E_n \rangle_m - E_g$ s'explique de la même manière que la variation de la densité critique avec P dont il a été question un peu plus haut.

Il faut aussi noter que, dans la gamme des fortes pressions, le déplacement du maximum de la raie de recombinaison des gouttes devrait en fait devenir progressivement parallèle à celui du maximum de la raie d'exciton. En effet, m_t, n_c et $\langle E_n \rangle_m - E_g$ doivent diminuer aussi longtemps que le dédoublement de la bande de valence n'est pas beaucoup plus grand que l'énergie de Fermi des trous. Cependant, la précision de ces expériences n'est pas suffisante pour détecter sans ambiguïté cet effet qui est quand même observable sur la fig. 21.

Dans le cas d'un effort exercé suivant <100>, il se produit un changement aux environs de 11,5 kg x mm^{-2}, dans la pente de la droite donnant le déplacement du maximum de la raie des gouttes avec P. Nous pensons que ce changement est dû à la coïncidence du niveau de Fermi des trous avec le sommet de la bande de valence la plus basse provenant de la levée de dégénérescence en $\vec{k} = 0$ (fig.22a). D'autre part, le changement qui peut être observé au voisinage de P = 3 kgxmm^{-2} dans la pente de la courbe correspondant à une contrainte uniaxiale dans la direction <111> (fig.22b) traduit, à notre avis, la coïncidence du niveau de Fermi des électrons dans la bande de conduction la plus basse avec le minimum des trois autres vallées qui sont restées équivalentes.

Il est facile de déterminer n_c pour cette pression (3kg x mm^{-2}) puisque nous savons (15) que l'énergie de Fermi des électrons est alors égale à 3,18 me.V : on obtient ainsi $n_c \sim 1{,}1 \times 10^{17} cm^{-3}$, alors que Nozières et Combescot (18) ont trouvé $n_c \sim 1 \times 10^{17} cm^{-3}$. Ce résultat et les données expérimentales représentées sur la fig. 21 permettent aussi d'obtenir n_c à P = 0 si nous négligeons la variation de ρ avec P. Ceci semble d'ailleurs être à peu près justifié puisque n_c ne diminue pas beaucoup quand on applique une pression égale à

3 kg x mm^{-2} dans la direction <111>. En procédant ainsi, nous trouvons que n_c est de l'ordre de 1,9 x 10^{17} cm^{-3} à P = 0.

Le même calcul peut être effectué pour un effort effectué selon <100>, et on obtient dans ce cas $n_c \sim 4,6 \times 10^{16}$ cm^{-3} pour P = 11,5 kg x mm^{-2}. En utilisant les données de la fig. 21 et en supposant aussi que ρ ait assez peu augmenté dans le cas considéré ici, on trouve alors $n_c \sim 1,1 \times 10^{17}$ cm^{-3} pour P=0. Cette valeur n'est pas tout à fait satisfaisante, et nous pensons que la principale erreur faite ici dans la détermination de n_c à pression nulle provient surtout de la masse effective des trous que nous avons utilisée pour calculer n_c à 11,5 kg x mm^{-2}. En effet, nous avons pris pour m_t à cette pression la valeur donnée par Hensel et Feher (14) alors que leurs calculs ne sont pas valables quand le niveau de Fermi des trous est égal à la distance séparant les deux bandes de valence. Compte tenu de cette erreur et de la précision de nos données expérimentales, on peut admettre que les résultats obtenus ici pour n_c à pression nulle sont en bon accord avec ceux qui ont été présentés auparavant. C'est pourquoi nous pensons que les hypothèses faites dans ce paragraphe sont assez correctes.

Il faut quand même remarquer qu'on s'attendrait à trouver une seconde rupture dans la pente de la courbe correspondant à une contrainte uniaxiale dans la direction <111> (fig. 22). Comme dans le cas d'un effort parallèle à l'axe <100>, cette rupture devrait se produire pour une valeur de P telle que le niveau de Fermi des trous se trouve au sommet de la bande de valence inférieure. La fig. 22 montre que nous n'avons pu détecter cet effet, probablement parce que la précision de nos résultats n'est pas suffisante. Nous avons en effet constaté au cours de ces expériences que celle-ci est moins bonne pour des efforts exercés parallèlement à l'axe <111> car les inhomogénéités de pression ont alors des effets plus importants sur le spectre de recombinaison.

D'autre part, pour des pressions inférieures ou égales à 3 kg x mm^{-2} exercées dans la direction <111>, nous avons vu que l'énergie de liaison des gouttes $\langle E_n \rangle_m - E_g$ est réduite et devient

par conséquent plus petite qu'à P = 0. Comme dans cette gamme de pression l'énergie de liaison (15) de l'exciton et m_t varient peu avec P, nos résultats confirment donc qu'une structure de bande à plusieurs vallées de conduction est plus favorable pour la stabilité des gouttes qu'une structure de bande à une vallée de conduction, puisqu'au voisinage de P = 3 kg x mm^{-2} nous sommes certainement dans une situation où tous les électrons sont dans une seule bande de conduction.

L'effet d'une pression uniaxiale sur la densité critique peut être aussi observé sur la fig. 23 qui donne la variation avec la pression de la largeur à mi-hauteur ΔE de la raie de recombinaison des gouttes avec émission d'un phonon LA. Les résultats expérimentaux représentés sur cette figure montrent que ΔE commence d'abord par diminuer quand la pression appliquée croît. Cet effet correspond certainement à une diminution de n_c puisque la largeur de cette raie est en principe proportionnelle à $n_c^{2/3}$. Pour des valeurs de P plus élevées, la fig. 23 montre que ΔE augmente avec P, et nous pensons que ceci est dû à des inhomogénéités de pression qui produisent des élargissements supérieurs à la diminution de ΔE provenant de la variation de n_c. Dans ce cas, ΔE est proportionnel à PdE/dP où dE/dP est donné, selon la direction de la pression appliquée, par la pente des droites représentées sur la fig. 22. Ceci explique en particulier que, dans la région des fortes pressions, la largeur de la raie observée soit plus grande pour des efforts parallèles à l'axe <111>. Ajoutons à ce propos que nous avons fréquemment observé des déplacements et même des dédoublements anormaux de la raie d'émission des gouttes avec phonon LA qui semblent aussi être dus à des inhomogénéités de pression. C'est pourquoi il a été nécessaire d'effectuer de très nombreuses expériences pour obtenir les résultats typiques que nous venons de présenter et qui correspondent à des conditions expérimentales où ces inhomogénéités n'étaient certainement pas trop importantes.

La fig. 24 donne des informations sur l'effet d'une pression uniaxiale sur la durée de vie totale τ_t^G des gouttes à 2°K. Comme précédemment cette durée de vie est directement mesurée par la constante

de temps caractérisant la décroissance exponentielle de la lumière de recombinaison des gouttes dans un échantillon excité par un laser GaAs fonctionnant en impulsions. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre II, la durée de vie radiative des gouttes τ_R^G est inversement proportionnelle à ρn_c et il est donc facile de déduire des figures 21 et 24 la variation avec la pression de leur durée de vie non-radiative τ_{NR}^G. Comme le montre la fig. 25, cette variation est importante et il semble difficile d'interpréter les données représentées sur les figures 24 et 25 à partir d'un mécanisme de recombinaison en volume. Par contre, alors qu'à pression nulle τ_t^G est égal à 40 µsec environ dans des échantillons dont l'épaisseur est supérieure à 1 mm, nous avons observé que cette durée de vie devient nettement plus petite ($\sim$ 10 µsec) si on utilise des échantillons plus minces. Ce fait expérimental semble montrer que les gouttes sont assez sensibles à certains effets de surface qui ne sont d'ailleurs pas identifiés pour l'instant. Comme il n'est pas invraisemblable que l'application d'une contrainte uniaxiale sur un échantillon de Ge produise un gradient de pression qui pousse les gouttes vers sa surface, il est possible que ces mécanismes de recombinaison de surface deviennent suffisamment importants pour que τ_t^G et τ_{NR}^G diminuent aussi rapidement que le montrent les figures 24 et 25.

Nous avons d'autre part observé que l'intensité intégrée émise par les gouttes décroît très vite quand une contrainte uniaxiale est appliquée selon <111>, <110> ou <100>. Remarquons que cet effet s'explique très bien à partir des figures 21 et 25. En effet, à la variation rapide de τ_{NR}^G s'ajoute celle de la durée de vie radiative qui est donnée par la fig. 21 puisque τ_R^G est inversement proportionnel à ρn_c.

Finalement, nous avons voulu nous assurer que les gouttes existent encore sous pression uniaxiale et que les résultats obtenus à pression élevée ne correspondent pas à une raie de recombinaison d'excitons libres qui serait élargie par des inhomogénéités de pression. C'est pourquoi nous avons réalisé l'expérience suivante sur un échantillon de Ge soumis à une contrainte uniaxiale parallèle à la direction <111>. En effet, la variation de $\langle E_{n\,m} \rangle - E_g$ avec P est plus

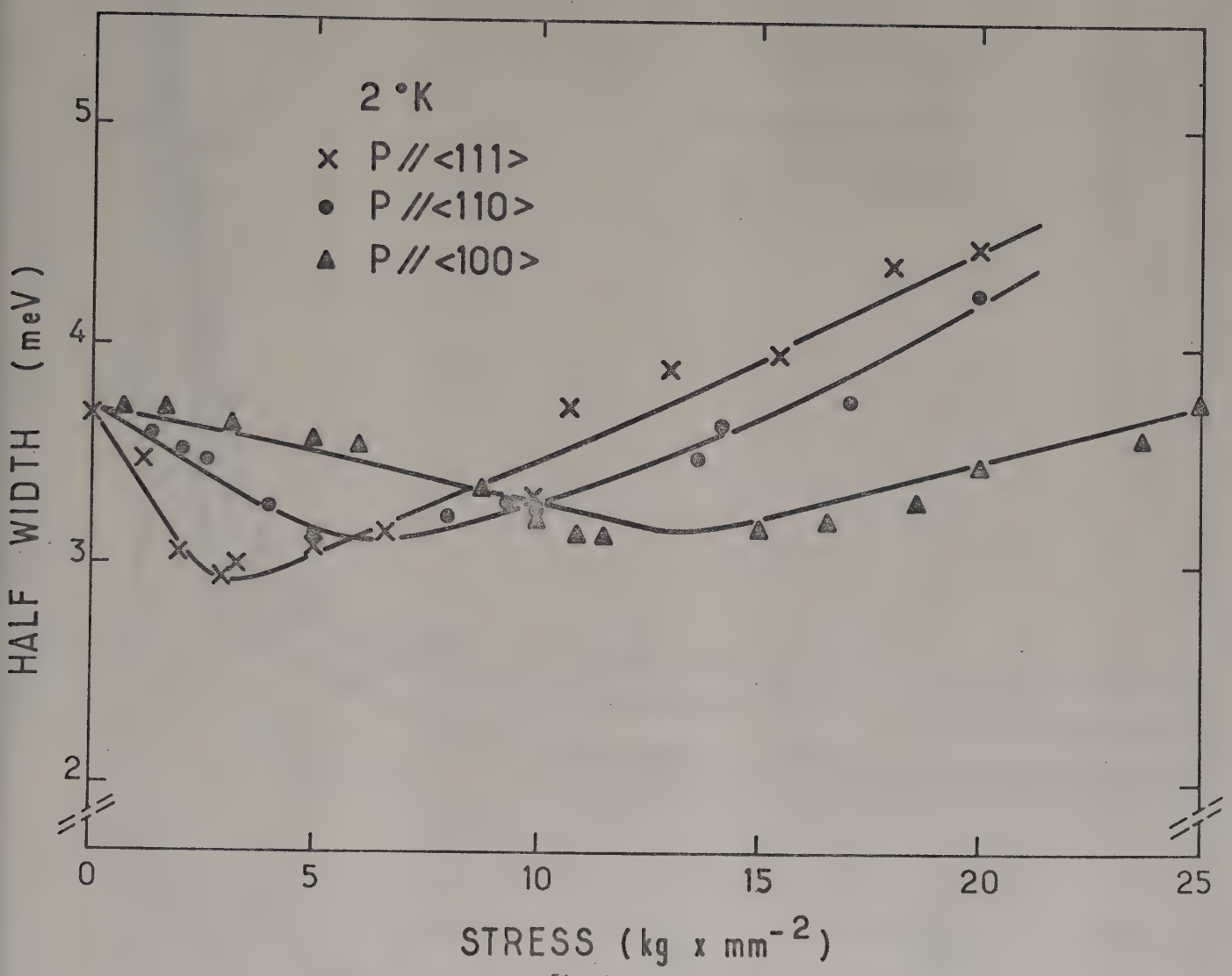

2 °K
× P // <111>
• P // <110>
▲ P // <100>
HALF WIDTH (meV)
5
4
3
2
0
5
10
15
20
25
STRESS (kg x mm⁻²)

Fig. 23

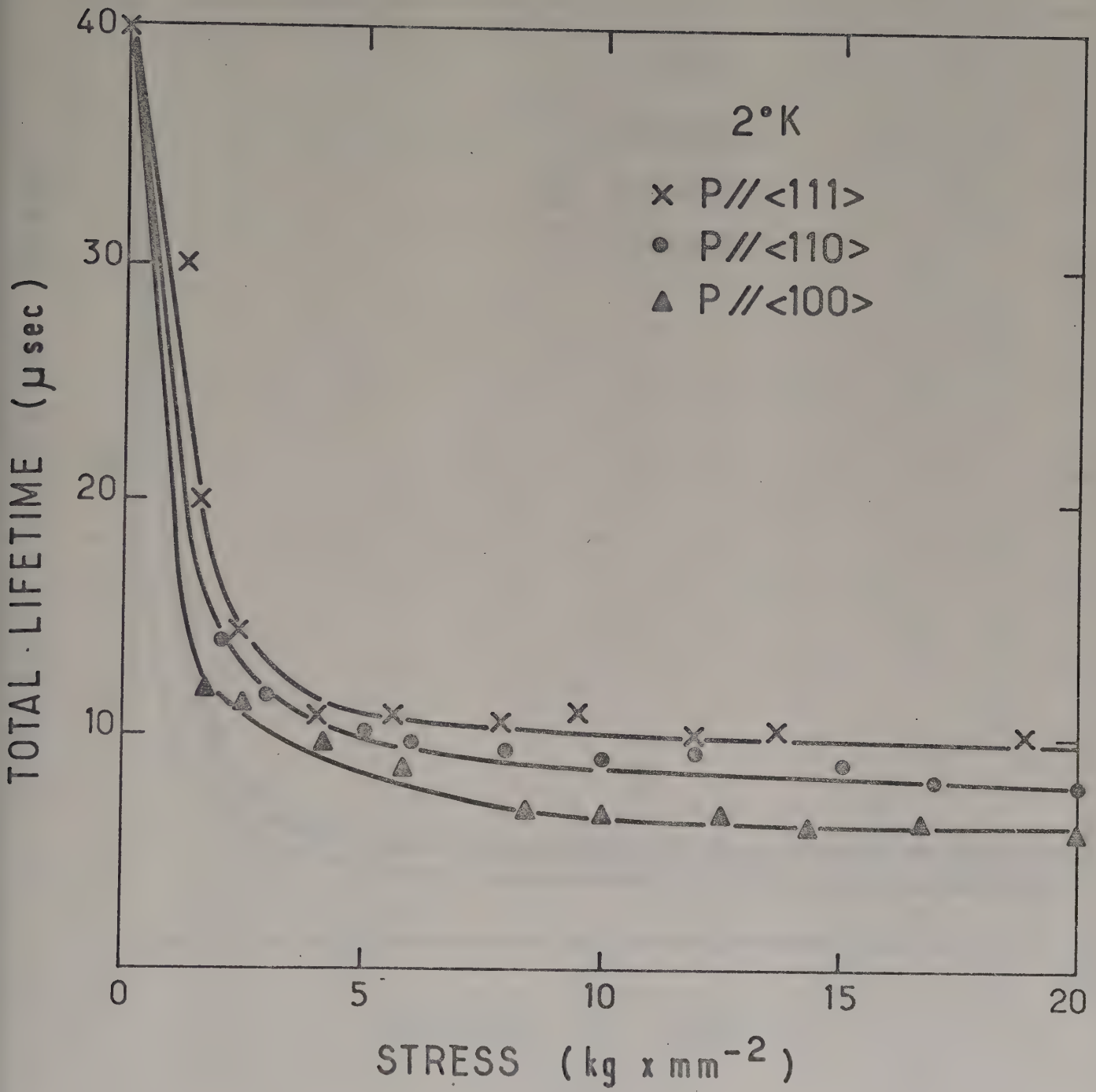

40
30
20
10
0
5
10
15
20
2°K
× P// <111>
● P// <110>
▲ P// <100>
TOTAL LIFETIME (μ sec)
STRESS (kg x mm⁻²)

Fig. 24

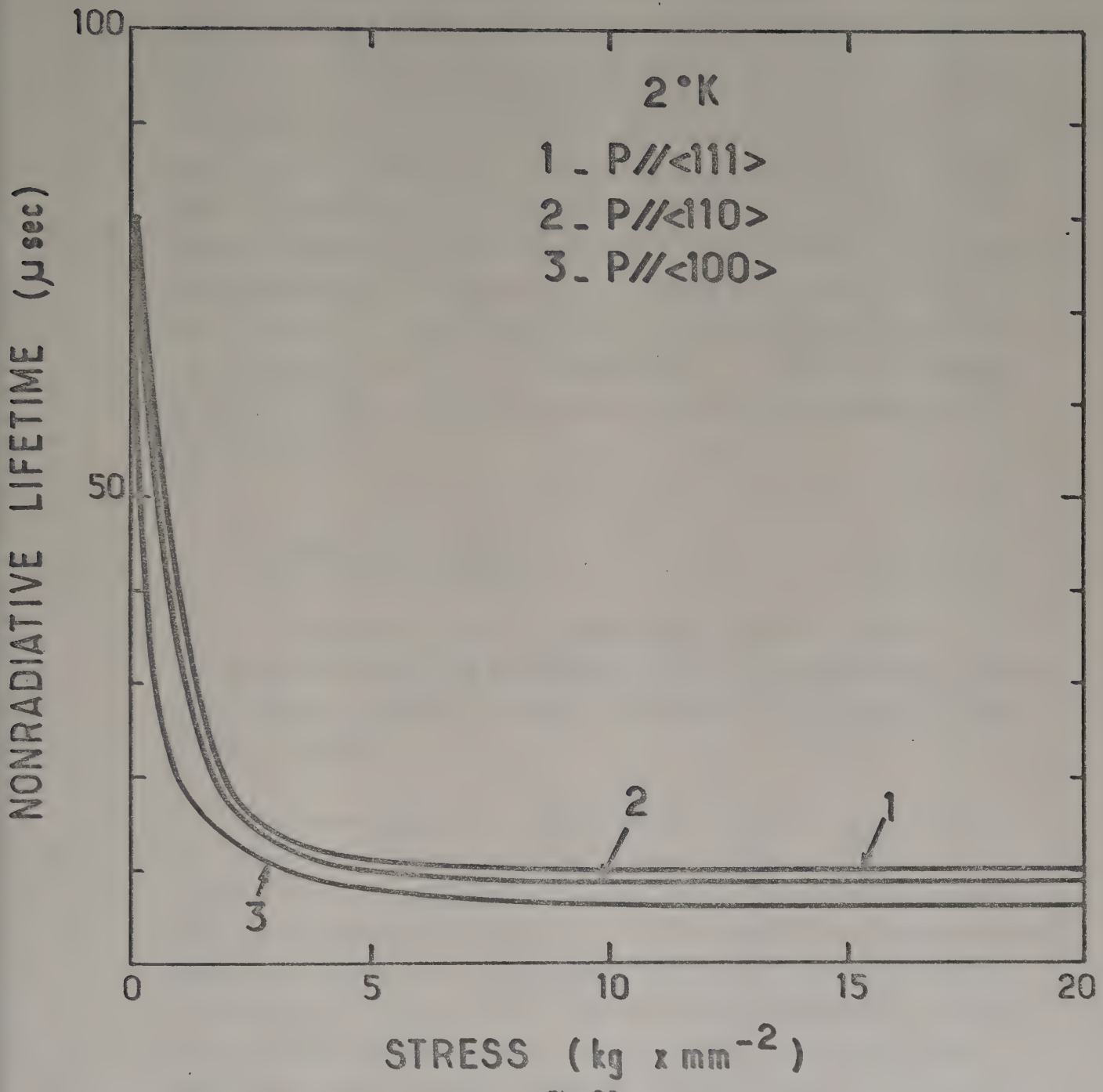

100
50
0
5
10
15
20
2°K
1 - P//<111>
2 - P//<110>
3 - P//<100>
1
2
3
NONRADIATIVE LIFETIME (μsec)
STRESS (kg x mm^{-2})

Fig. 25

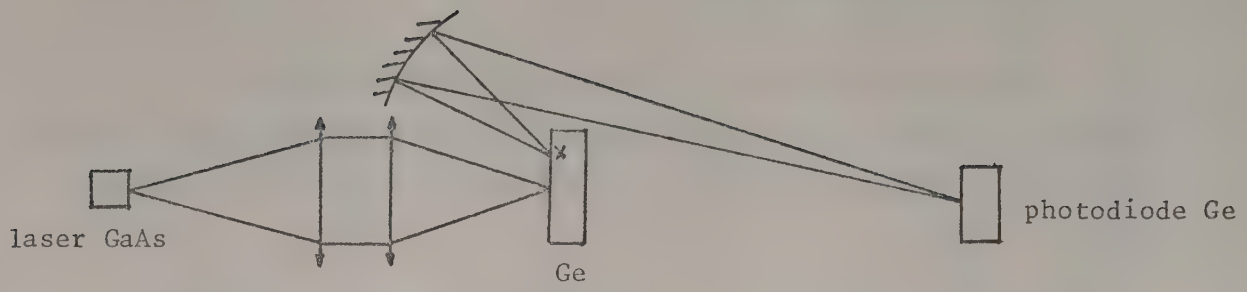
grande pour des pressions appliquées selon <111> que selon <110> ou <100>, et c'est donc pour cette direction que $<E_{nmg}> - E_g$ risque d'être inférieur à l'énergie de liaison de l'exciton libre. Dans cette expérience, nous avons étudié, pour quelques valeurs de P, le signal initial et la décroissance dans le temps de la lumière émise par l'échantillon considéré lorsque sa température passait de 2°K à 20°K environ, c'est-à-dire à une température où on est sûr de ne pouvoir observer que la recombinaison radiative des excitons. Dans ces conditions, le signal initial et la durée de vie totale diminuent toujours de façon appréciable quelle que soit la pression. Nous pensons que ceci prouve que la lumière de recombinaison qui est observée à 2°K est effectivement due aux gouttes et non pas aux excitons. En effet, si elle correspondait à l'annihilation radiative d'excitons libres, elle ne varierait pas aussi sensiblement avec la température.

7. Diffusion des gouttes

Nous avons étudié le mouvement des gouttes de paires électron-trou dans le Ge en réalisant (29) une expérience dans laquelle leur émission lumineuse totale est analysée à la fois dans le temps et dans l'espace.

Dans cette expérience, la lumière émise par un laser GaAs fonctionnant en impulsions est soigneusement focalisée sur un échantillon de Ge intrinsèque immergé dans un bain d'hélium pompé dont la température est voisine de 2°K. Nos conditions expérimentales sont telles que la tache lumineuse d'excitation est constituée par un trait fin horizontal dont l'épaisseur est certainement inférieure à 50 μ. D'autre part, la fréquence de répétition des impulsions utilisées et leur longueur sont respectivement égales à 300 cps et 1,5 μsec. On peut remarquer que ces impulsions sont par conséquent beaucoup plus courtes que la durée de vie totale des gouttes.

La lumière de recombinaison émise par la face irradiée de l'échantillon est envoyée sur un détecteur rapide au moyen d'un miroir elliptique de très bonne qualité. Durant l'expérience, la position du laser GaAs et celle de l'échantillon restent inchangées, mais le détecteur, qui est une photodiode en Ge, peut être déplacé avec précision dans un plan vertical. Il est donc ainsi possible d'observer la lumière émise par l'échantillon à une distance x de la tache d'excitation (fig. 26). Avec ce dispositif, nous pouvons séparer complètement la lumière provenant de deux points verticalement distants de 100 μ sur l'échantillon. Les signaux lumineux détectés par la photodiode sont amplifiés et ensuite analysés en fonction du temps au moyen d'un intégrateur analogique.



Dispositif expérimental utilisé pour mesurer le coefficient de diffusion des gouttes.

Figure 26

Les résultats fournis par cette expérience sont représentés sur la fig. 27 qui donne la variation dans le temps de la lumière totale émise à 2°K par des gouttes se recombinant en différents points d'un échantillon de Ge excité en x = 0. Pour une valeur de

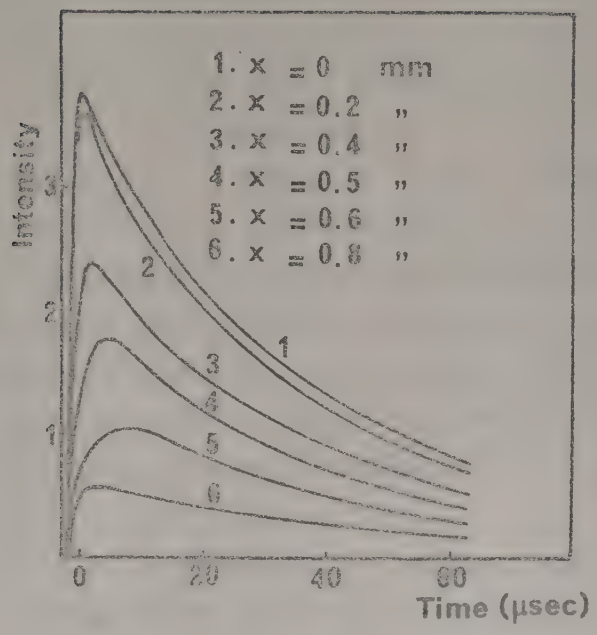


Fig.27 Intensité en fonction du temps pour différentes valeurs de X

x donnée, le signal de recombinaison des gouttes décroît exponentiellement avec une constante de temps égale à 40 μsec qui correspond, comme nous l'avons déjà vu, à leur durée de vie totale. D'autre part, la fig. 28 donne en fonction de x^2 la variation de la position dans le temps t_M du maximum des différentes courbes qui sont représentées sur la fig. 27. Notons que t_M est mesuré à partir du temps t = 0 qui correspond au maximum de la courbe x = 0. La fig. 28 montre que t_M est proportionnel à x^2 et c'est pourquoi nous pensons que les gouttes diffusent avec un coefficient de diffusion qui est ici de l'ordre de 150 cm^2/sec de sorte que leur longueur de diffusion est voisine de 0,8 mm. Notons à ce propos que Keldysh (20) a suggéré que l'interaction des gouttes avec les phonons doit être faible à cause de la dégénérescence de Fermi dans une goutte. Dans ce cas, on devrait supposer que les gouttes ont un mouvement en ligne droite, mais ceci est en contradiction avec la variation en x^2 de t_M. Pour la même raison, il ne semble pas que les gouttes puissent recevoir une impulsion au départ et se déplacer ensuite en ligne droite. Finalement, on pourrait aussi supposer (44) que les gouttes sont poussées par le gradient d'excitons créé par l'excitation puisqu'on produit d'autant moins d'excitons qu'on est loin de la surface excitée. Cependant, comme on le verra un peu plus loin, la densité d'excitons présents à 2°K dans le matériau étudié est certainement trop faible pour avoir un effet sensible sur le mouvement des gouttes.

Un coefficient de diffusion égal à 150 cm^2/sec pour les gouttes semble difficile à expliquer. En effet, leur masse moyenne M est très grande car le nombre moyen de paires électron-trou qu'elles contiennent est de l'ordre de 10^6. Si on suppose que l'énergie cinétique moyenne E_c d'une goutte est kT, le temps de collision τ_c des gouttes, qui est donné par $\tau_c = MD/E_c$, est alors à peu près égal à 5×10^{-4} sec. Cette valeur n'a évidemment pas de sens puisque leur durée de vie totale est beaucoup plus petite. Pour obtenir une valeur de τ_c satisfaisante à partir de nos données expérimentales, il faut admettre que E_c puisse être beaucoup plus grand que kT. Comme en fait les gouttes sont des "gouttes d'énergie" et comme au moins 50 % de leur énergie disparaît non-radiativement, on peut supposer qu'une partie de cette énergie est communiquée à la goutte toute entière sous forme

d'énergie cinétique. Il est cependant actuellement difficile de proposer un mécanisme susceptible d'effectuer cette conversion d'énergie. Notons quand même qu'un autre type d'excitation de toute la goutte (40), c'est-à-dire les oscillations de plasma, est caractérisé par une température effective d'environ 15°K pour une température de réseau voisine de 2°K. Il ne semble donc pas déraisonnable de supposer que E_c puisse être beaucoup plus grand que kT dans le cas des gouttes.

8. Détermination de l'énergie de corrélation

La valeur expérimentale de la densité critique dans les gouttes et leur principale raie de recombinaison radiative permettent d'obtenir l'énergie moyenne de corrélation nécessaire à la formation d'une phase condensée d'excitons libres. En effet, à partir de n_c on trouve facilement les énergies cinétiques moyennes des électrons et des trous ainsi que leurs énergies moyennes d'échange. D'autre part, nous avons vu dans le paragraphe 5c. de ce Chapitre qu'il est possible de déterminer $\langle E_{n\,m} \rangle - E_g$ à partir de la raie de recombinaison des gouttes avec émission d'un phonon LA, et nous avons ainsi trouvé $\langle E_{n\,m} \rangle - E_g \sim -6$ me V. Les résultats donnés dans le Tableau II montrent que l'énergie moyenne de corrélation est par conséquent égale à - 4,55 me V puisque celle-ci s'écrit comme suit d'après la théorie simple du Chapitre II :

$$\langle E_{cor} \rangle = \langle E_n \rangle_m - E_g - \langle E^e_{cin} \rangle - \langle E^t_{cin} \rangle + \langle E^e_{éch} \rangle + \langle E^t_{éch} \rangle$$

n_c (exp) (cm^{-3})	$\langle E^e_{cin} \rangle + \langle E^t_{cin} \rangle$ (me V)	$\langle E^e_{éch} \rangle + \langle E^t_{éch} \rangle$ (me V)	$\langle E_{n\,m} \rangle - E_g$ (me V)	$\langle E_{cor} \rangle$ (me V)
$1,95 \times 10^{17}$	3,7	5,15	- 6	- 4,55

TABLEAU II

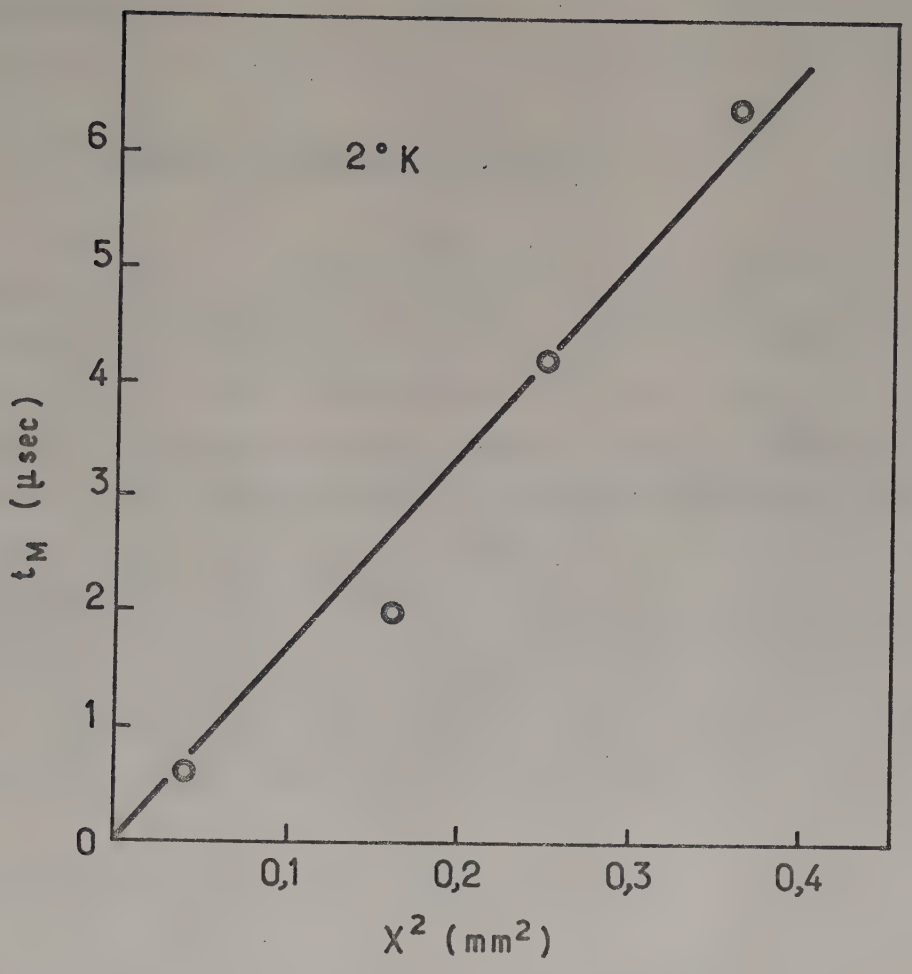


Fig.28 Variation de t_M en fonction de X^2

Le Tableau II montre donc que $\langle E_{cor} \rangle$, qui est inférieur à $2\left[\langle E^{e}_{cin} \rangle + \langle E^{t}_{cin} \rangle\right]$, doit être effectivement négatif. On peut aussi remarquer que les résultats théoriques et expérimentaux sont en très bon accord puisque Nozières et Combescot (18) ont trouvé $\langle E_{cor} \rangle \sim -4,65$ me V. Par contre, la théorie de Brinkman et al. (43) donne $\langle E_{cor} \rangle \sim -3,9$ me V , mais leur modèle semble être un peu moins bon que celui de Nozières et Combescot, essentiellement parce qu'ils ont assimilé la bande de valence du Ge à deux bandes de trous de masses égales.

9. Diagramme de changement de phase

Nous avons vu dans le Chapitre II que, par analogie avec les transformations gaz-liquide usuelles, le diagramme de changement de phase exciton-goutte doit être analogue à celui qui est donné sur la fig. 5. Nous n'avons pas déterminé complètement ce diagramme, mais nous possédons quand même quelques données permettant de le préciser. Tout d'abord, comme le montrent nos résultats expérimentaux, la densité critique n_c dans la phase liquide est à peu près constante jusqu'au moins 4,2°K. D'autre part, il est possible de calculer simplement la densité à saturation n_s du gaz d'excitons pour des températures nettement inférieures à T_c. En effet, si W_G et W_{exc} sont respectivement les potentiels chimiques des gouttes et des excitons, on peut écrire la relation suivante (45) :

$$W_G = W_{exc} = E_{exc} + kT \text{ Log } \left[n_s \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2} \right]$$

où $m = m_e + m_t$ et E_{exc} est l'énergie de l'exciton.

Comme $W_G - E_{exc} = -\phi$, il vient alors :

$$n_s = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)$$

Cette relation permet donc d'obtenir n_s en fonction de T et on trouve ainsi $n_s \sim 6 \times 10^{9} \text{cm}^{-3}$ à 2°K et $n_s \sim 2 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ à 4,2°K.

On peut aussi calculer la densité n_{ex} d'excitons créés dans nos expériences de recombinaison radiative à partir de la puissance d'excitation p, qui est de l'ordre de 50 mW si la source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure sous pression. Si on admet qu'il faut trois fois la largeur de la bande interdite, c'est-à-dire 2 e V environ, pour produire une paire électron-trou, on sait que :

$$n_{ex} = \frac{p\tau_t^{ex}}{3E_g V}$$

où V est le volume excité. Si on prend pour V une demi-sphère dont le rayon est la longueur de diffusion L_{ex} des excitons, on trouve alors :

$$V = \frac{2}{3}\pi L_{ex}^3 = \frac{2}{3}\pi(D_{ex}\tau_t^{ex})^{3/2} \sim 2 \times 10^{-3} cm^3$$

car $\tau_t^{ex} \sim 5$ µsec et $D_{ex} \sim 2 \times 10^3 cm^2 x sec^{-1}$ (34)

Dans ces conditions, il vient $n_{ex} \sim 3\ 10^{14} cm^{-3}$.

D'autre part, nous avons observé que les gouttes commencent à apparaître à 4,2°K lorsque la valeur de p est environ dix fois plus faible que celle que nous avons utilisée dans ce calcul. Au seuil d'apparition des gouttes, on obtient par conséquent $n_{ex} \sim 3x10^{13} cm^{-3}$, et ce résultat est en bon accord avec la valeur de n_s que nous avons déterminée un peu plus haut.

Remarquons que la valeur trouvée pour n_s à 2°K explique pourquoi nous n'avons pas pu détecter la recombinaison radiative des excitons à cette température. En effet, nos techniques expérimentales ne sont pas assez sensibles pour détecter la luminescence de 10^{10} excitons par cm^3.

On peut aussi calculer à 4,2°K, par exemple, la concentration n de paires électron-trou libres coexistant avec la phase gazeuse d'excitons à la densité n_s. Pour ceci, il suffit d'appliquer la loi d'action de masse, et on trouve ainsi :

$$n^2 = \frac{N_c N_V}{N_{ex}} \; n_s \exp\left(-\frac{R^*}{kT}\right)$$

où N_c, N_V et N_{ex} sont respectivement les nombres de places dans la bande de conduction, de valence et d'excitons. A T = 4,2°K, cette relation donne $n \sim 2 \times 10^{12} cm^{-3}$.

Il est en outre possible de faire le même calcul pour des molécules excitoniques en prenant pour leur énergie de liaison B^* la valeur maximale qu'on puisse raisonnablement envisager, c'est-à-dire I me V Dans ce cas, la densité n_b de molécules excitoniques s'écrit :

$$n_b = \frac{N_b n_s^2}{N_{ex}^2} \exp\left(\frac{B^*}{kT}\right)$$

où N_b est le nombre de places disponibles pour ces molécules excitoniques. A 4,2°K, on trouve alors $n_b \sim 7 \times 10^{11} cm^{-3}$.

Les valeurs obtenues pour n et n_b sont donc nettement inférieures à n_s, et il semble qu'il soit par conséquent raisonnable de ne pas tenir compte des paires électron-trou libres et des molécules excitoniques dans l'étude du phénomène de condensation d'excitons auquel nous nous intéressons.

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX : GERMANIUM DOPE

Pour essayer de déterminer l'influence des impuretés sur les gouttes de paires électron-trou, nous avons étudié leur recombinaison radiative à 2°K environ dans du Ge dopé à l'arsenic et à l'antimoine. Pour effectuer ces expériences, nous avons placé sur un même support un échantillon de Ge pur et plusieurs échantillons de Ge ayant des dopages différents. Ceci permet de comparer les résultats obtenus car on est ainsi raisonnablement sûr que l'excitation, la température et le réglage optique sont les mêmes pour chaque échantillon. Notons d'autre part que la concentration maximale d'arsenic N_{AS} ou d'antimoine N_{Sb} est, dans cette étude, égale à $10^{18} cm^{-3}$.

1. Ge dopé à l'arsenic

Pour $N_{AS} \leqslant 10^{17} cm^{-3}$ nous avons pu observer la recombinaison radiative des gouttes à 2°K, mais le spectre d'émission du Ge dopé à l'arsenic ne présente aucune raie pouvant leur être attribuée quand N_{AS} est supérieur ou égal à $2,5 \times 10^{17} cm^{-3}$.

Tant que N_{AS} est inférieur ou égal à $10^{17} cm^{-3}$, le spectre de luminescence du Ge comporte non seulement les trois répliques phonons B, B_1 et B_2 que nous avons identifiées dans le Ge pur, mais encore une raie due à un processus de recombinaison sans phonon, comme le montre la Fig. 29 qui correspond à $N_{AS}=3,9 \times 10^{16} cm^{-3}$. Cette raie, qui est ici appelée C, est située à 736,4 m e V et elle se trouve donc à 27,4 m e V de la raie de recombinaison des gouttes avec émission d'un phonon LA (raie B). Ceci montre que la raie C est bien due à un mécanisme de recombinaison sans phonon puisque l'énergie des phonons LA est égale à 27,5 m e V dans le Ge (37).

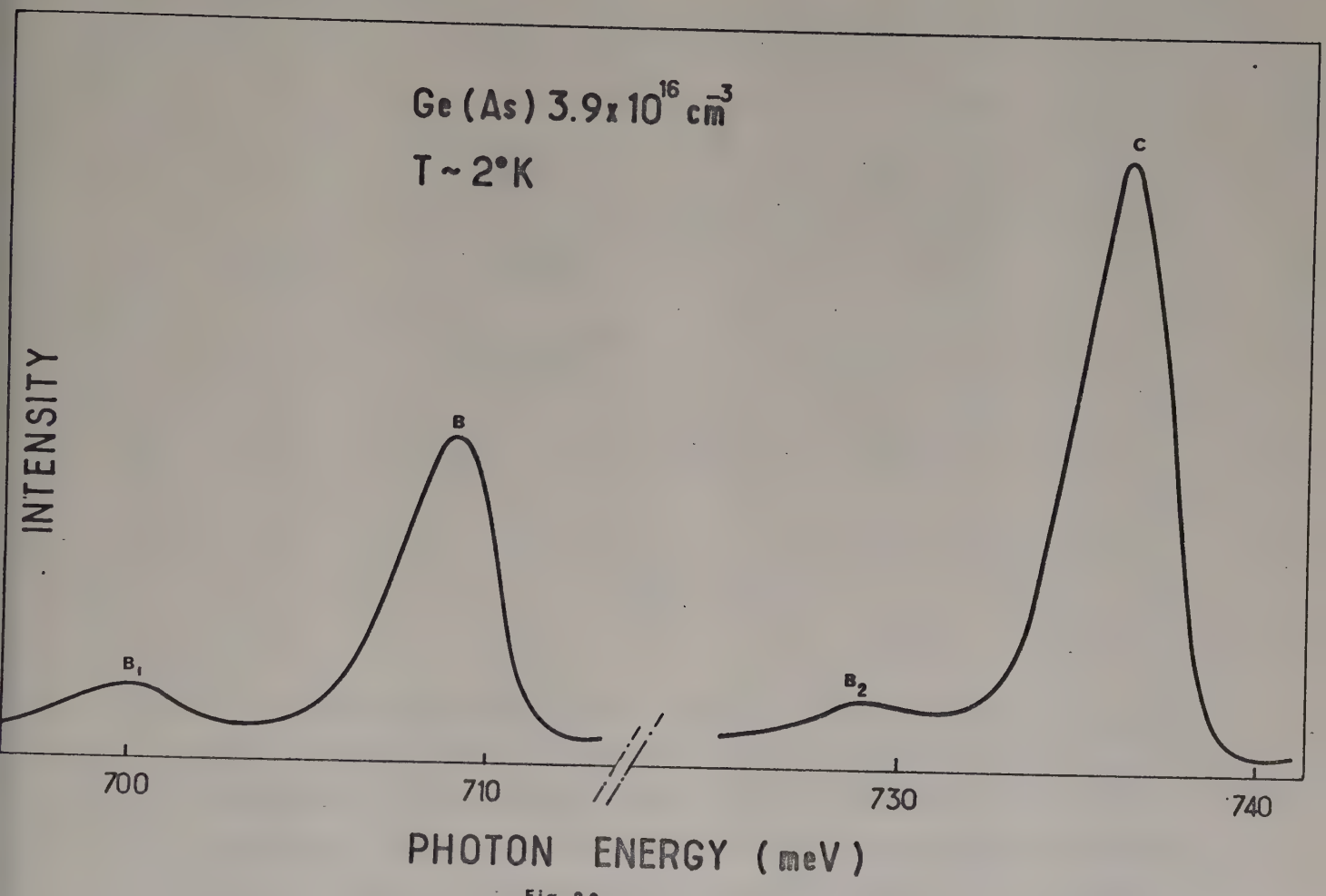

Ge (As) 3.9x 10^16 cm^-3
T ~ 2°K
INTENSITY
B
C
B1
B2
700
710
730
740
PHOTON ENERGY (meV)

Fig. 29

D'autre part, la forme des raies B et C change lorsque la concentration d'arsenic varie. En particulier, leur largeur à mi-hauteur ΔE diminue quand N_{AS} augmente. La densité critique n_c dans les gouttes devient par conséquent plus petite lorsque le dopage croît puisque n_c est proportionnel à $(\Delta E)^{3/2}$. Nous avons d'ailleurs déterminé n_c pour différentes valeurs de N_{AS} à partir de la forme de la raie B, et les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

N_{AS} (cm^{-3})	n_c (cm^{-3})
non dopé	$2,6 \times 10^{17}$
$3,9 \times 10^{16}$	$2,2 \times 10^{17}$
10^{17}	2×10^{17}

TABLEAU III

Nos données expérimentales montrent aussi que l'énergie moyenne par paire $\langle E_n \rangle_m$ dans les gouttes augmente légèrement quand N_{AS} croît. En effet, si nous procédons comme dans le paragraphe 5c du Chapitre précédent, c'est-à-dire si nous utilisons la raie B pour déterminer cette énergie, on trouve alors que, pour $N_{AS}=10^{17} cm^{-3}$, $\langle E_n \rangle_m$ est augmenté d'environ 0,1 m e V par rapport à sa valeur dans le Ge pur. D'autre part, la raie de recombinaison des excitons libres avec émission d'un phonon LA se déplace vers les faibles énergies quand N_{AS} croît. Ce déplacement est par exemple de l'ordre de 1 m e V (37) pour $N_{AS} = 3,9 \times 10^{16} cm^{-3}$. L'énergie E_{exc} de l'exciton est donc, dans ce cas, réduite de 1 m e V, et la quantité $\phi = E_{exc} - \langle E_n \rangle_m$, définie dans le paragraphe 5c du Chapitre précédent, est alors voisine de 1,4 m e V puisqu'elle est égale à 2,4 m e V dans le Ge pur. Il semble que

ces effets puissent expliquer la disparition de la luminescence des gouttes car celles-ci ne peuvent évidemment plus se former quand E_{exc} devient inférieur à $\langle E_{n\,m} \rangle$.

Par ailleurs, la Fig. 30 donne la variation expérimentale du rapport des intensités I_{SP} et I_{LA} des raies C et B en fonction de N_{AS}. Etant donnée la précision de ces expériences, on peut déduire de ces résultats que I_{SP}/I_{LA} est à peu près proportionnel à N_{AS} et on peut justifier cet effet au moyen d'un modèle simple.

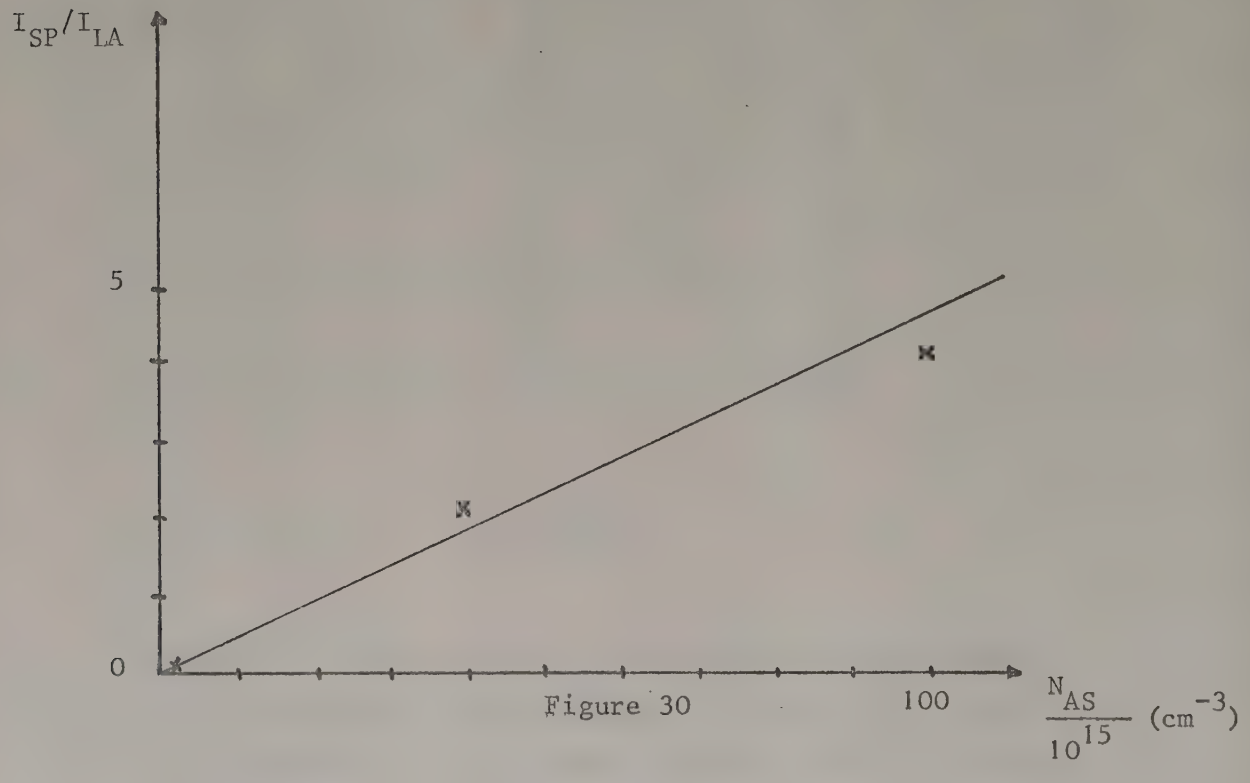


Figure 30

Considérons tout d'abord la recombinaison radiative d'un électron lié sur une impureté avec un trou libre. Les fonctions d'onde de cet électron et de ce trou normalisées dans 1 cm^3 sont respectivement les suivantes (46) :

$$\sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}}\, \phi_{c,\vec{k}}$$

et

$$\phi_{v,\vec{k}'}$$

où $\phi_{c,\vec{k}}$ et $\phi_{v,\vec{k}'}$ sont des fonctions de Bloch des bandes de conduction et de valence.

L'élément de matrice traduisant la recombinaison radiative d'une paire électron-trou libre avec émission d'un phonon LA s'écrit :

$$<\phi_{c,\vec{k}}|M|\phi_{v,\vec{k}'}> = L$$

où M tient compte de l'interaction électron-phonon,

Comme à chaque valeur de $\vec{k}$ correspond un phonon différent, la probabilité de recombinaison radiative P_{LA} d'un électron lié sur une impureté et d'un trou libre avec émission d'un phonon LA est alors donnée par :

$$P_{LA} = L^2 \sum_{\vec{k}} |c_{\vec{k}}|^2 = L^2$$

car L est constant (22) et $\sum_{\vec{k}} |c_{\vec{k}}|^2 = 1$ (46).

Si nous considérons maintenant un mécanisme de recombinaison sans phonon, la probabilité correspondante P_{SP} peut se mettre sous la forme suivante, car on peut alors effectuer une somme cohérente puisqu'il n'y a pas émission de phonons :

$$P_{SP} = S^2 \left| \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \right|^2$$

où

$$S = <\phi_{c,\vec{k}}|N|\phi_{v,\vec{k}'}>$$

Notons que N est donc S sont liés au potentiel de cellule centrale de l'impureté (47) et aussi que nous pouvons négliger la variation de S avec $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ (47).

Si $F(\vec{r})$ est la fonction enveloppe de l'électron, P_{SP} s'écrit aussi (46) :

$$P_{SP} = S^2 |F(o)|^2$$

Si on considère 1 cm^3 de goutte, on peut facilement déterminer la probabilité de recombinaison radiative correspondante par cm^3 P'_{LA} dans le cas de l'émission d'un phonon LA. Comme n_c électrons se recombinent avec n_c trous, on trouve :

$$P'_{LA} = L^2 \rho n_c^2$$

où ρ est le facteur de renforcement dû aux corrélations électron-trou introduit dans le Chapitre II.

Si nous considérons maintenant un processus de recombinaison sans phonon, on obtient alors dans le cas étudié ici :

$$P'_{SP} = N_{AS}\, S^2 \rho n_c^2$$

si la présence dans les gouttes des ions positifs des impuretés ne modifie pas les fonctions d'onde. Si ce n'est pas le cas, P'_{SP} doit être mis sous la forme suivante :

$$P'_{SP} = N_{AS}\, S^2 \rho' n_c^2$$

On peut ensuite déduire de ces résultats le rapport P'_{SP}/P'_{LA} :

$$\frac{P'_{SP}}{P'_{LA}} = N_{AS} \frac{S^2 \rho'}{L^2 \rho} = \frac{10\, N_{AS}}{|F(o)|^2} \frac{\rho'}{\rho}$$

En effet, dans le cas de la recombinaison d'un électron lié sur une impureté As et d'un trou libre, on sait que (37)dans le Ge :

$$\frac{P_{SP}}{P_{LA}} = \frac{S^2 |F(o)|^2}{L^2} \sim 10$$

P'_{SP}/P'_{LA} est donc proportionnel à N_{AS}, et ceci est en accord avec les données expérimentales représentées sur la Fig. 30. En outre, pour l'arsenic, $|F(o)|^2 \sim 3 \times 10^{18} cm^{-3}$ (48) et la Fig. 30 montre que I_{SP}/I_{LA} est de l'ordre de 2,2 pour $N_{AS} = 3,9 \times 10^{16} cm^{-3}$. On obtient ainsi $\rho'/\rho \sim 17$, ce qui signifie que la probabilité de trouver un électron et un trou au site de l'impureté est renforcée par la présence de l'impureté.

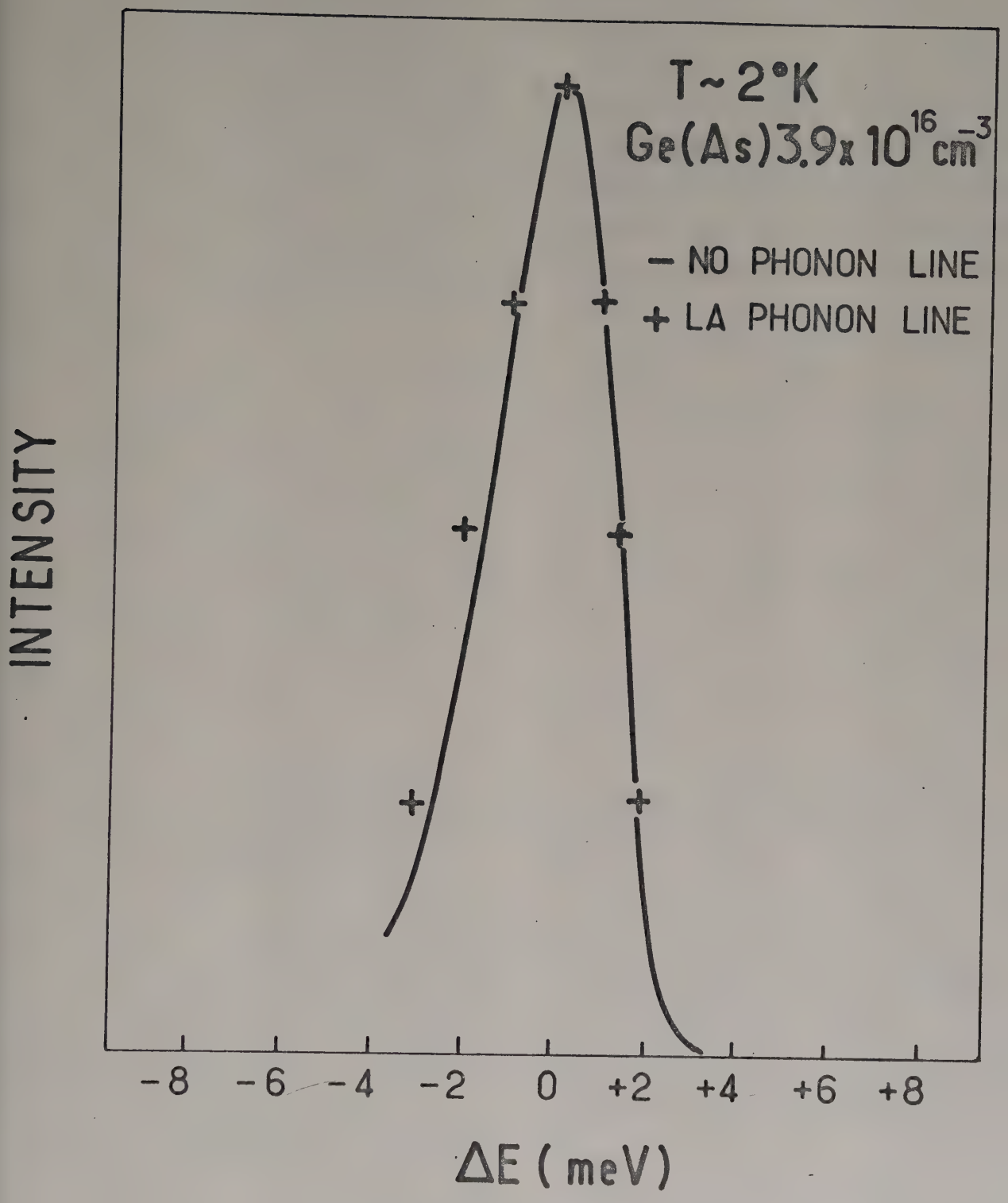

T~2°K
Ge(As)3.9x10^16 cm^-3
– NO PHONON LINE
+ LA PHONON LINE
INTENSITY
-8
-6
-4
-2
0
+2
+4
+6
+8
ΔE (meV)

Fig.31

Comme les ions As sont positifs, ce renforcement ne peut se faire que sur les électrons et il est certainement dû à l'augmentation de la densité électronique sur les impuretés.

D'autre part, la Fig. 31 montre que la raie de recombinaison des gouttes avec phonon LA (B) est sensiblement plus large du côté basse énergie que la raie sans phonon (C). Cet effet et l'existence du facteur ρ' suggèrent que l'impureté donne lieu à un niveau lié virtuel situé dans la mer de Fermi des électrons et se traduisent par une bosse de densité d'états (fig. 32).

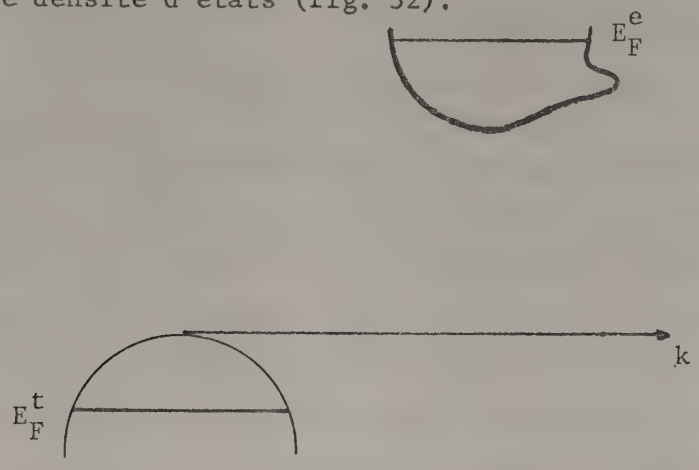


Figure 32

La raie C est alors moins large que la raie B car seuls les électrons résonant sur les impuretés peuvent se recombiner sans émission de phonons.

Nous avons aussi obversé que le rendement radiatif η^G des gouttes croît avec le dopage jusqu'au moins $N_{AS} = 3,9 \times 10^{16} cm^{-3}$. Pour cette valeur de N_{AS}, η^G est multiplié par environ 1,5 et il est donc alors de l'ordre de 75 %. En outre, la durée de vie totale τ_t^G des gouttes diminue quand la concentration d'impuretés augmente, comme le montre le tableau suivant :

N_{AS} (cm^{-3})	τ_t^G (µsec)
non dopé	40
10^{15}	40
$3,9\ 10^{16}$	32
10^{17}	20

TABLEAU IV

Par conséquent, tant que N_{AS} est inférieur ou égal à $3,9 \times 10^{16} cm^{-3}$, la durée de vie radiative des gouttes a tendance à diminuer quand le dopage augmente, et cet effet est certainement lié à l'apparition de la raie de recombinaison sans phonon. On peut aussi déduire de ces résultats que les impuretés ne jouent sans doute aucun rôle dans la recombinaison non-radiative des gouttes, tout au moins pour $N_{AS} \leqslant 3,9 \times 10^{16} cm^{-3}$.

2. Ge dopé à l'antimoine

Dans ce cas, pour $N_{Sb} \leqslant 3,5\ 10^{16} cm^{-3}$, nous avons pu détecter, comme dans le Ge pur, trois raies (B, B_1 et B_2) dues à la recombinaison des gouttes avec émission de phonons LA, TO et TA. Par contre, comme dans le cas de l'exciton libre (37), on ne peut observer de raie sans phonon et, pour $N_{Sb} \geqslant 10^{17} cm^{-3}$, la luminescence des gouttes disparaît complètement. Ici aussi la largeur à mi-hauteur de la raie B diminue quand N_{Sb} augmente, et la variation correspondante de n_c est donnée dans le tableau suivant :

N_{Sb} (cm^{-3})	n_c (cm^{-3})
non dopé	$2,6 \times 10^{17}$
6×10^{15}	$2,45 \times 10^{17}$
$3,5 \times 10^{16}$	$1,55 \times 10^{17}$

TABLEAU V

D'autre part, compte tenu des erreurs expérimentales, la variation de $\langle E_{n\,m} \rangle$ est approximativement la même pour $N_{Sb} = 3,5 \times 10^{16} cm^{-3}$ que pour $N_{AS} = 10^{17} cm^{-3}$. Dans le cas de l'antimoine, cet effet et la

réduction de l'énergie de l'exciton avec le dopage semblent aussi pouvoir expliquer la disparition de la luminescence des gouttes. En outre, le rendement radiatif des gouttes η^G diminue quand N_{Sb} croît et il est, par exemple, de l'ordre de 20 % pour $N_{Sb} = 3,5 \times 10^{16} cm^{-3}$. Par ailleurs, comme le montre le tableau VI, la durée de vie totale des gouttes τ_t^G décroît quand le dopage augmente.

N_{Sb} (cm^{-3})	τ_t^G (μsec)
non dopé	40
2×10^{15}	40
6×10^{15}	40
$3,5 \times 10^{16}$	25

TABLEAU VI

Etant donnée la précision de ces résultats, il semble que la variation de η^G puisse être expliquée par celle de τ_t^G. Si les échantillons utilisés ne contiennent pas d'autres impuretés, la diminution de τ_t^G doit être attribuée à l'antimoine, mais le mécanisme produisant cet effet n'est pas actuellement connu. Notons, en outre, que la luminescence des gouttes disparaît pour une concentration d'impuretés plus petite dans le cas de l'antimoine que dans celui de l'arsenic. Pour l'instant, nous ne savons pas expliquer ce résultat et nous pouvons seulement le rapprocher du fait suivant : quand on dope du Ge avec de l'arsenic ou de l'antimoine, l'énergie d'activation des impuretés tombe à zéro (49) pour une concentration d'impuretés plus faible dans le cas de l'antimoine que dans celui de l'arsenic. Remarquons finalement qu'il serait peut-être intéressant d'étudier l'effet de certaines impuretés profondes telles que le Cu sur les gouttes de paires électron-trou dans le Ge.

CHAPITRE VI

LE MODELE DES GOUTTES DANS LE CAS DU SILICIUM

Aucune des deux expériences (détection photovoltaïque et diffusion de la lumière) ayant permis de clairement démontrer l'existence des gouttes de paires électron-trou dans le Ge n'a jusqu'à présent été réalisée dans le Si. Cependant, nous allons voir que certaines données expérimentales sont tout à fait semblables dans le Ge et le Si où il semble qu'elles puissent être aussi interprétées dans le modèle des gouttes.

1. Résultats expérimentaux

Tout comme dans le Ge, il apparaît à basse température dans le Si de nouvelles raies de recombinaison radiative situées à plus basse énergie que celles qui sont dues aux excitons libres. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre IV, ce résultat a d'abord été obtenu par Haynes (31) qui a pu détecter trois nouveaux pics de luminescence dans des échantillons de Si très pur (10^3 à 10^4 Ωcm). Ces pics se trouvent chacun à 15 m e V environ en-dessous des répliques TO, TA et 2TO de l'exciton libre. La fig.33 représente un spectre de recombinaison radiative que nous avons obtenu à 1,7°K dans un échantillon de Si un peu moins pur (500 Ωcm) que ceux de Haynes. Les raies A et C, qui correspondent respectivement à l'annihilation radiative d'un exciton libre avec émission d'un phonon TO et d'un exciton lié sur une impureté neutre, sont situées à 1,096 et 1,092 e.V. Il existe d'autre part dans ce spectre une raie de recombinaison appelée B qui est tout à fait identique au plus important des trois nouveaux pics de luminescence observés par Haynes. Cette raie, qui est effectivement située à 15 m e V en-dessous de la réplique TO de

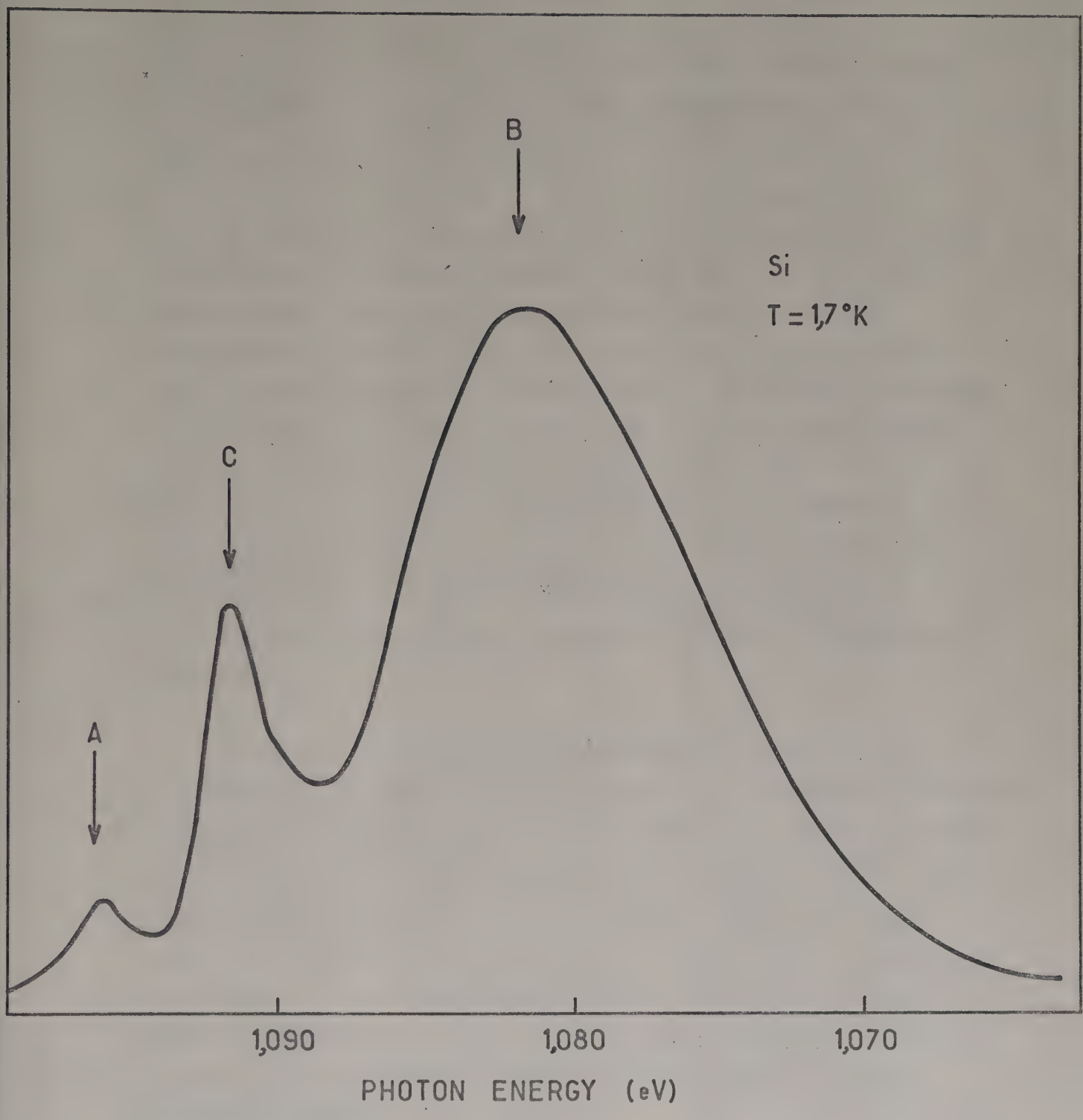


Fig. 33 Spectre d'émission du Si à 1,7 °K

l'exciton libre puisqu'elle se trouve à 1,081 e V, n'apparaît qu'en dessous de 10°K et croît assez rapidement avec la température. Remarquons tout de suite qu'elle est assez large puisque sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 13 m e V et notons aussi que sa forme est analogue à celle de la raie de recombinaison des gouttes avec émission d'un phonon LA ou TO dans le Ge.

La raie B, qui a d'abord été interprétée par Haynes à partir de l'annihilation radiative de molécules excitoniques, a d'autre part été attribuée, par Kaminskii et Pokrovskii (50) en 1970, à la recombinaison radiative de gouttes de paires électron-trou. Haynes basait essentiellement son interprétation sur la variation quatratique de l'intensité de la raie B en fonctionde l'excitation J. Cependant, Kaminskii et Pokrovskii ont trouvé que cette raie obéit plutôt à une loi en J^3 et il existe par conséquent dans le Si exactement le même problème que dans le Ge. Mais il faut remarquer que les formes théorique et expérimentale de la raie B sont en très bon accord si on effectue ce calcul dans le modèle des gouttes (34) avec $n_c = 3,7 \times 10^{18} cm^{-3}$, alors que la théorie de Nozières et Combescot (18) donne $n_c \sim 3,1 \times 10^{18} cm^{-3}$.

D'autre part, il est possible de déduire des résultats de Cuthbert (51) le rapport τ_R^{ex}/τ_R^x des durées de vie radiatives de l'exciton libre et de la nouvelle entité x correspondant à la raie B. Ce rapport est égal à 25 dans le Si, et il a donc le même ordre de grandeur que dans le Ge. Remarquons qu'il semble difficile d'obtenir une valeur aussi grande dans le modèle de la molécule excitonique. En effet, bien que ce rapport n'ait pas été calculé dans le cas de la molécule excitonique, on peut quand même noter qu'il serait au plus égal à 2 si on considérait non pas deux excitons libres faiblement liés comme c'est le cas dans une telle molécule, mais deux excitons libres n'interagissant pas.

Par ailleurs, des expériences de pression uniaxiale réalisées par Ashkinadze et al (52) montrent que le comportement du maximum de la raie B est tout à fait semblable à celui du maximum de la principale

raie de recombinaison des gouttes dans le Ge (fig. 22).

Ces quelques faits expérimentaux montrent donc que l'existence de gouttes de paires électron-trou est vraisemblable dans le Si à basse température. Dans ce cas, la faible durée de vie non-radiative ($\sim$ 80 nsec) déterminée à 1,8°K par Cuthbert (51) semble aussi pouvoir être interprétée par un effet Auger. On peut d'ailleurs comparer le rapport de ces durées de vie dans le Ge et le Si à l'inverse du carré du rapport des densités critiques correspondantes. On trouve ainsi $\tau_{NR}^{Ge}/\tau_{NR}^{Si} \sim 10^3$ et si nous donnons à la densité critique sa valeur expérimentale dans le Ge et le Si, on obtient alors $(n_c^{Si}/n_c^{Ge})^2 \sim 300$: nouspensons que l'accord entre cette valeur et celle du rapport des durées de vie non-radiatives est assez bon si on tient compte des erreurs expérimentales. Finalement, remarquons que le Si possède six bandes de conduction équivalentes et, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, ceci est favorable à la formation d'une phase condensée d'excitons libres en gouttes de paires électron-trou.

2. Détermination de l'énergie de corrélation

Si nous supposons que la raie B (fig. 33) traduit effectivement la recombinaison radiative de gouttes de paires électron-trou, nous pouvons donc déterminer $\langle E_{cor} \rangle$ en procédant exactement comme dans le cas du Ge, et les résultats ainsi obtenus sont résumés dans le tableau VII.

n_c (exp) (cm^{-3})	$\langle E^e_{cin} \rangle + \langle E^t_{cin} \rangle$ (m e V)	$\langle E^e_{ech} \rangle + \langle E^t_{ech} \rangle$ (m e V)	$\langle E_{n_m} \rangle - E_g$ (m e V)	$\langle E_{cor} \rangle$ (m e V)
$3,7 \times 10^{18}$	14,7	20,1	- 21,7	- 16,3

TABLEAU VII

Nous avons pris ici $m_e = 0,32\ m_o$ (53) $m_t = 0,54\ m_o$ (54) et $\varepsilon = 11,4$ (13) pour déterminer, à partir de la valeur expérimentale de n_c, l'énergie cinétique moyenne des électrons et des trous ainsi que leurs énergies d'échange moyennes. Notons que nous avons tenu compte de l'anisotropie de la bande de conduction et de la dégénérescence de la bande de valence qui ont respectivement pour effet (18) de multiplier $\langle E^e_{ech} \rangle$ par 0,94 et $\langle E^t_{ech} \rangle$ par 0,88. D'autre part, $\langle E_{nm} \rangle - E_g$ a été obtenu, comme dans le cas du Ge, à partir de la raie B. Nous avons ainsi trouvé $\langle E_{nm} \rangle - E_g = - R^* - \phi \sim - 21,7$ m e V puisque dans le Si, $R^* \sim 14,7$ m e V (55) et $\phi \sim 7$ m e V.

Si nous admettons que la raie B est bien due à la recombinaison radiative de gouttes de paires électron-trou, les résultats donnés dans le tableau VII montrent que l'énergie de corrélation nécessaire à la formation d'une telle phase condensée dans le Si est égale à - 16,3 m e V. Par conséquent, comme dans le cas du Ge, $\langle E_{cor} \rangle$ doit être négatif et inférieur à $2\left[\langle E^e_{cin} \rangle + \langle E^t_{cin} \rangle\right]$. Remarquons finalement que l'expérience et la théorie sont en très bon accord puisque l'énergie de corrélation déterminée par Nozières et Combescot est aussi égale à - 16,3 m e V.

CONCLUSION

Dans cette étude, nous avons tout d'abord montré, en utilisant un modèle simple, qu'une structure de bande à plusieurs vallées de conduction doit favoriser la formation de gouttes de paires électron-trou, c'est-à-dire d'une phase condensée d'excitons libres dont l'existence a été prévue par Keldysh en 1968 (8). Nous avons aussi analysé d'un point de vue théorique la recombinaison radiative de ces gouttes dans un semiconducteur tel que le Ge.

D'autre part, nous avons pu mettre en évidence l'existence de gouttes de paires électron-trou dans le Ge en réalisant une expérience simple de détection photovoltaïque. Nous avons ensuite étudié expérimentalement certaines de leurs propriétés dans le Ge intrinsèque telles que leur temps de formation, leur recombinaison radiative, leur densité critique et leur mouvement. Nous avons, en outre, réalisé des expériences de pression uniaxiale qui nous ont, en particulier, permis de vérifier qu'une structure de bande multivallée favorise effectivement la stabilité des gouttes. Remarquons enfin que les valeurs expérimentales de la densité critique n_c et de l'énergie de liaison des gouttes $\langle E_{n\,m} \rangle - Eg$ sont en bon accord avec la théorie (18, 43).

D'autre part, nous avons aussi commencé à étudier l'effet des impuretés sur les gouttes en effectuant des expériences de luminescence dans du Ge dopé. Finalement, nous avons analysé certains faits expérimentaux qui semblent indiquer que l'existence de gouttes de paires électron-trou est vraisemblable dans le Si, comme le montrent d'ailleurs les calculs de Nozières et Combescot (18).

Il reste évidemment beaucoup d'expériences à faire pour compléter les résultats que nous avons obtenus sur les gouttes dans le Ge. On doit en particulier pouvoir préciser expérimentalement le diagramme de changement de phase dans le plan température - concentration (Fig. 5)

en étudiant soigneusement en fonction de l'excitation le spectre de recombinaison du Ge entre 5 et 10°K. On peut aussi envisager d'analyser finement le mouvement des gouttes dans ce matériau en réalisant une expérience de diffusion de la lumière où la mesure du changement de fréquence donnerait directement la fonction de distribution des vitesses des gouttes.

D'autre part, il serait intéressant de mettre en évidence l'existence d'une phase condensée d'excitons libres dans d'autres semiconducteurs. Il est en particulier possible que des gouttes puissent être détectées dans des matériaux tels que le GaP qui possède une structure de bande indirecte à trois vallées de conduction. Des calculs préliminaires effectués par Nozières et Combescot (18) donnent d'ailleurs pour n_c et $\langle E_n \rangle_m - Eg$ $2 \times 10^{18} cm^{-3}$ et -23,5 m e V, alors que l'énergie de liaison de l'exciton libre est de l'ordre de 15 m e V (56). En cas de succès dans ce matériau, de larges possibilités seraient alors ouvertes car le GaP a l'avantage d'émettre dans la partie visible du spectre. On pourrait notamment observer directement le déplacement des gouttes au moyen d'un microscope et d'une caméra rapide.

Il semble enfin que, dans les semiconducteurs à bande interdite indirecte, la situation soit assez bien comprise. Quand on augmente l'excitation à température suffisamment basse, on passe d'un gaz d'excitons libres à une phase liquide formée de gouttes de paires électron-trou dans lesquelles $na_o^3 \sim 1$, puis à une phase formée d'électrons et de trous libres (57) qui est telle que $na_o^3 >> 1$. Dans les semiconducteurs à bande interdite directe, des effets d'interaction exciton-exciton et exciton-électron ont pu être mis en évidence (58) pour des excitations correspondant à $na_o^3 \sim 10^{-3}$. Cependant, la situation à laquelle on aboutit quand na_o^3 devient égal ou supérieur à 1 n'est pratiquement pas connue et il reste donc de nombreuses études à effectuer dans de tels semiconducteurs à moyenne et à forte excitation.

REFERENCES

1) R.S. KNOX,
Theory of Excitons, Solid State Physics, Suppl.5,
Academic Press (1963)

2) M.A. LAMPERT
Phys. Rev. Let., 1, 450 (1958)

3) J.B. GRUN, S. NIKITINE, A. BIVAS and R. LEVY
Proc. Intern. Conf. on Luminescence, Newark (1969), p. 241

4) R.R. SHARMA
Phys. Rev., 170, 770 (1968)

5) R.K. WEHNER
Sol. St. Communications, 7, 457 (1969)

6) J. ADAMOWSKI, S. BEDNAREK and M. SUFFCZYNSKI
Sol. St. Communications, 9, 2037 (1971)

7) O. AKIMOTO and E. HANAMURA
Sol. St. Communications, 10, 253 (1972)

8) L.V. KELDYSH
Proc. of the IXth Intern. Conf. on the Physics of Semi-Conductors, Moscou (1968), p. 1303

9) M. CARDONA and F.H. POLLAK
Phys. Rev., 142, 530 (1966)

10) B.W. LEVINGER and D.R. FRANKL
J. Phys. Chem. Solids, 20, 281 (1961)

11) S. ZWERDLING, B. LAX, L.M. ROTH and K.J. BUTTON
Phys. Rev., 114, 80 (1959)

12) J.C. HENSEL and K. SUZUKI
Proc. of the Xth Intern. Conf. on the Physics of Semi-Conductors, Boston (1970), p. 541

13) R.A. FAULKNER
Phys. Rev., 184, 713 (1969)

14) J.C. HENSEL and G. FEHER
Phys. Rev., 129, 1041 (1963)

15) I. BALSLEV
Phys. Rev., 143, 636 (1966)

16) G.D. PIKUS and G.L. BIR
Soviet Phys. - Solid State 1, 1502 (1960)

17) G. DRESSELHAUS, A.F. KIP and C. KITTEL
Phys. Rev., 98, 368 (1955)

18) P. NOZIERES et M. COMBESCOT
Communication privée

19) E.F. GROSS, V.I. SAFAROV, A.N. TITKOV and I.S. SHLIMAK
JETP Letters, 13, 235 (1971)

20) L.V. KELDYSH
Soviet Phys. Uspekhi 13, 292 (1970)

21) E.U. FRANCK
Europhysics Conference on Metal- Insulator Transition and the Development of Narrow Energy Bands, Aussois (1971), non publié

22) M. LAX and J.J. HOPFIELD
Phys. Rev., 124, 115 (1961)

23) A.W. OVERHAUSER
Phys. Rev., B3, 1888 (1971)

24) Voir par exemple
N.H. MARCH and J.C. STODDART
Rep. Prog. Physics, 31, 533 (1968)
Voir aussi les références données dans cet article.

25) V.M. ASNIN, A.A. ROGACHEV and N.I. SABLINA
JETP Letters, 1, 99 (1970)

26) C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. VOOS, F. SALVAN, J.M. LAURANT et A. BONNOT
Compt. Rend., 272B, 236 (1971)

27) Y.E. POKROVSKII and K.I. SVISTUNOVA
JETP Letters 13, 212 (1971)

28) H.C. VAN DE HULST
Light Scattering by small particules, Wiley (1957)

29) C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. VOOS and F. SALVAN
Phys. Rev. Let., 27, 1214 (1971)

30) C. BENOIT A LA GUILLAUME and O. PARODI
J. Electr. Control, 6, 356 (1959)

31) J.R. HAYNES
Phys. Rev. Let., 17, 860 (1966)

32) C. BENOIT A LA GUILLAUME, F. SALVAN and M. VOOS
Proc. Intern. Conf. on Luminescence, Newark (1969), p. 315

33) Y.E. POKROVSKII and K.I. SVISTUNOVA
JETP Letters, 9, 261 (1969)

34) Y. POKROVSKY, A. KAMINSKY and K. SVISTUNOVA
Proc. of the Xth Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Boston (1970), p. 504

35) P. LAVALLARD
Communication privée

36) C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. VOOS and F. SALVAN
Phys. Rev., B15 (avril 1972)

37) C. BENOIT A LA GUILLAUME and O. PARODI
Proc. of the Vth Intern. Conf. on Semiconductors Physics, Prague (1960), p. 426

38) Y.E. POKROVSKII and K.I. SVISTUNOVA
Soviet Phys. Semiconductors 4, 409 (1970)

39) P.H. HENDEL and C. KITTEL
Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 3120 (1971)

40) V.S. VAVILOV, V.A. ZAYATS and V.N. MURZIN
JETP Letters, 10, 192 (1969)

41) V.M. ASNIN and A.A. ROGACHEV
JETP Letters, 14, 338 (1971)

42) D. ADLER
Communication privée

43) W.F. BRINKMAN, J.M. RICE, P.W. ANDERSON and S.T. CHUI
A paraître dans Phys. Rev. Letters

44) P. AIGRAIN
Communication privée

45) Voir par exemple
C. KITTEL
Thermal Physics, Wiley (1969)

46) W. KOHN
Solid State Phys., 5, 257 (1957)

47) C. BENOIT A LA GUILLAUME, M. VOOS and F. SALVAN
Physica Status Solidi, 46b, 735 (1971)

48) C. BENOIT A LA GUILLAUME and J. CERNOGORA
Physica Status Solidi, 35, 599 (1969)

49) Voir par exemple
M.N. ALEXANDER and D.F. HOLCOMB
Rev. Mod. Physics, 40, 815 (1968)

50) S. KAMINSKII and Y.E. POKROVSKII
JETP Letters, 11, 255 (1970)

51) J.D. CUTHBERT
Phys. Rev., B1, 1552 (1970)

52) B.M. ASHKINADZE, I.P. KRETSU, A.A. PATRIN and I.D. YARO SHETSKII
Soviet Phys. Semiconductors, 4, 1897 (1971)

53) J.C. HENSEL, H. HASEGAWA and M. NAKAYAMA
Phys. Rev., 138, A225 (1965)

54) P. LAWAETZ
Phys. Rev., 4B, 3460 (1971)

55) K.L. SHAKLEE and R.E. NAHORY
Phys. Rev. Letters, 24, 942 (1970)

56) N.O. LIPARI and A. BALDERESCHI
Phys. Rev., 3B, 2497 (1971)

57) C. BENOIT A LA GUILLAUME, F. SALVAN and M. VOOS
Proc. of the Xth Intern. Conf. on the Physics of semiconductors, Boston (1970), p. 516

58) C. BENOIT A LA GUILLAUME, J.M. DEBEVER and F. SALVAN
Phys. Rev., 177, 567 (1969)